ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DE LA

DISSOLUTION

DES

SELS DANS L'EAU

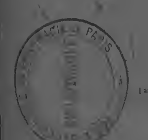
THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le 13 août 1874

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR



Henri LAJOUX

Né à Paris,

Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Paris
2e prix, médaille de bronze, concours 1871
1er prix, médaille d'argent, concours 1872
Ancien élève de l'École des Hautes-Études
(Section des sciences physiques) etc.

PARIS
IMPRIMERIE ET LIBRAIRIE DE CHARLES NOBLET
18, RUE SOUFFLOT, 18.

1874



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DE LA

DISSOLUTION

DES

SELS DANS L'EAU

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le 13 août 1874

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

Henri LAJOUX

Né à Paris,

Lauréat de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris
2e prix, médaille de bronze, concours 1871
1er prix, médaille d'argent, concours 1872
Ancien élève de l'Ecole des Hautes-Etudes
(Section des sciences physiques) etc.



PARIS
IMPRIMERIE ET LIBRAIRIE DE CHARLES NOBLET
18, RUE SOUFFLOT, 18.

1874

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS

MM. CHATIN, Directeur.
BUSSY, Directeur honoraire.

ADMINISTRATEURS

MM. CHATIN, Directeur.
BERTHELOT, Professeur titulaire.
PLANCHON, Professeur titulaire.

PROFESSEURS

MM. CHATIN	Botanique.
BERTHELOT	Chimie organique.
A. MILNE-EDWARDS	Zoologie.
BUIGNET	Physique.
CHEVALIER	Pharmacie galénique.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.
BOUIS	Toxicologie.
BAUDRIMONT	Pharmacie chimique.
RICHE	Chimie inorganique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. BOUCHARDAT.
GAVARRET.

PROFESSEUR HONORAIRE : M. CAVENTOU.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. L. SOUBEIRAN.
BOURGOIN.
JUNGFLEISCH.

MM. LE ROUX.
MARCHAND.

M. CHAPELLE, *Secrétaire*.

NOTA. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MES FRÈRES ET A MES SŒURS, A MON BEAU-FRÈRE

A M. LE DOCTEUR M. D'ANNECY

A M. ERNEST BAUDRIMONT

Docteur ès sciences,
Professeur de Pharmacie chimique à l'École de Pharmacie,
Pharmacien de l'hôpital Ste-Eugénie.

A M. BUIGNET

Docteur ès sciences,
Professeur de physique à l'École de Pharmacie,
Membre de l'Académie de Médecine.

PRÉPARATIONS

GALÉNIQUES.	CHIMIQUES.
I. — Sirop des cinq racines.	I. — Acide cyanhydrique médicinal
II. — Gelée de lichen d'Islande.	II. — Acide succinique impur.
III. — Extrait alcoolique de valériane.	III. — Bromure de potassium.
IV. — Vin d'opium composé.	IV. — Acétate d'ammoniaque
V. — Axonge.	V. — Iodure de soufre

DE LA DISSOLUTION

DES SELS DANS L'EAU



« Je veux bien qu'on sache que le peu
« que j'ai appris jusqu'ici n'est presque rien
« à comparaison de ce que j'ignore, et
« que je ne désespère pas de pouvoir
« apprendre. »

(DESCARTES. *Discours sur la méthode*, 6e partie).

INTRODUCTION.

Réunir en un seul faisceau tous les faits relatifs à la dissolution est le but principal que nous nous sommes proposé, dans le travail que nous avons l'honneur de présenter à Messieurs les professeurs de l'École de pharmacie. Nous avons pris les éléments essentiels de notre dissertation dans les *Annales de chimie et de physique*, ainsi que dans les Comptes-rendus de l'Académie des sciences.

Nous envisageons la question sous deux points de vue différents; nous parlons d'abord des phénomènes qui se manifestent pendant l'acte de la dissolution, abstraction faite de toute théorie sur la force qui détermine ce phénomène; ces faits bien établis, nous faisons l'historique des diverses opinions qui ont été émises sur la nature de *l'affinité* de dissolution.

Le grand nombre de Mémoires qu'il nous a fallu analyser, le soin que

nous avons pris à bien pénétrer la pensée des divers auteurs, ont rendu ce travail plus long que nous ne l'avions pensé. En voyant combien les auteurs s'accordent peu sur la solubilité des différents sels, nous nous étions proposé de reprendre leurs expériences et de vérifier les nombres nous inscrits au Codex, qui représentent les coefficirents de solubilité des principaux composés salins. Après en avoir vérifié quelques-uns, entre autres celui du sulfate de zinc, nous avons été forcé de reconnaître que, pour mener cette œuvre à bonne fin, il fallait plus de temps que nous n'en pouvions disposer. Mais le travail que nous avons commencé, nous le continuerons, et nous avons l'espoir que le temps que nous y avons consacré ne sera pas entièrement perdu.

Notre thèse est, en quelque sorte, le résumé de nos études : quel sujet plus vaste que la *dissolution* pouvions-nous choisir? Quoique nous ne traitions au fond que de la dissolution des sels dans l'eau, nous avons été amené à parler du beau travail de MM. Bussy et Buignet, sur la dissolution des liquides les uns dans les autres, de la différence qui existe entre la cohésion, l'affinité de dissolution et l'affinité chimique, différence si bien établie par M. Dumas, dans ses *Leçons sur la philosophie chimique*. De plus, il nous était impossible de parler de la dissolution des sels, sans parler aussi de leur retour à l'état solide, du sein du dissolvant, par précipitation ou cristallisation. Ici se placent les idées théoriques de Jullien sur l'influence qu'exerce la vitesse de la solidification sur la cohésion des corps et les expériences de M. Fremy sur les précipitations lentes.

Nous avons aussi longuement parlé de la statique des dissolutions salines, des beaux travaux de M. Malaguti sur ce sujet, et de ceux plus récents de M. Berthelot, qui les confirma et les étendit au moyen du thermomètre.

L'acte de la dissolution étant un phénomène complexe, nous devions étudier avec soin les différentes parties dont il se compose : liquéfaction, diffusion, action chimique. L'action chimique peut se manifester par une décomposition, mais, le plus souvent, il y a simplement hydratation. Dans nos recherches, nous avons été souvent amené à vérifier les équivalents d'eau de cristallisation des sels. A ce sujet, faisons remarquer que, si les auteurs diffèrent souvent sur la solubilité de ces composés, ils sont quelquefois loin de s'accorder sur le nombre des équivalents d'eau qu'ils renferment. Dans la pratique médicale, une pareille

incertitude est déplorable, surtout si l'on a affaire à un sel doué de propriétés énergiques; tel est l'arséniate de soude; on ne trouve pas deux auteurs qui s'accordent sur la composition de l'arséniate officinal. A l'aide d'un procédé d'analyse, soigneusement vérifié par nous, nous avons trouvé que la formule de ce sel correspond à celle du phosphate de soude ordinaire, ce qu'il était d'ailleurs facile de prévoir.

Nous avons aussi passé en revue les différentes théories qu'on a données de la sursaturation.

Voilà le plan que nous avons suivi; l'on verra, par ce travail, quelle est la part que la pharmacie a prise dans l'étude de cette grande question de la dissolution, car les noms de MM. Bussy, Buignet, Berthelot, Grassi etc., reviennent sans cesse sous notre plume.

Le temps nous a manqué pour terminer entièrement nos expériences; nous en avons fait un grand nombre, mais quelques-unes seulement sont exposées dans ce travail; nous avons voulu surtout jeter des jalons sur une route que nous nous proposons de parcourir de nouveau.

CHAPITRE PREMIER.

ANALOGIE DE LA DISSOLUTION ET DE LA LIQUÉFACTION PAR LA CHALEUR. — PHÉNOMÈNES THERMIQUES QUI ACCOMPAGNENT LA DISSOLUTION. — DILUTION.

On appelle *dissolution* le passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide, lorsqu'il est mis en contact avec un liquide convenablement choisi : telle est la dissolution du sucre et du sel marin dans l'eau, de l'or et de l'argent dans le mercure. Ce changement d'état a lieu ici sans l'intervention de la chaleur, tandis que l'on sait qu'elle est nécessaire pour fondre les corps. Néanmoins, un corps qui se dissout absorbe toujours de la chaleur qu'il emprunte au dissolvant lui-même et aux corps avec lesquels ce dissolvant est en contact; de là un refroidissement. Cependant, lorsque le corps qui se dissout est susceptible de se combiner avec le dissolvant, on remarque que la température s'élève si la quantité de chaleur dégagée par la combinaison est plus grande que

celle qui est absorbée par la dissolution. Ainsi la dissolution dans l'eau du chlorure de calcium hydraté donne lieu à un abaissement de température, tandis que la dissolution du chlorure de calcium anhydre produit un dégagement de calorique. Nous reviendrons longuement sur ces effets calorifiques.

On le voit donc, la distinction qui existe entre la liquéfaction par la dissolution et la liquéfaction par la chaleur est plus apparente que réelle. Ce sont deux procédés qui permettent de faire passer les corps de l'état solide à l'état liquide, en leur fournissant une quantité de chaleur suffisante.

L'analogie qui existe entre ces deux procédés de liquéfaction est confirmée par ce fait que la capacité calorifique des sels dissous dans l'eau est celle qu'ils présentent à l'état liquide, ainsi qu'il ressort des expériences de M. Person (1).

En effet, soit K la chaleur spécifique du sel à l'état solide,
p le poids de l'eau pour 1 gramme de sel,
on a : $\frac{K+p}{1+p} = s$ chaleur spécifique du sel et de l'eau, considérés à l'état de mélange, ou la chaleur spécifique *moyenne* de ce mélange.

Soit C la chaleur spécifique moyenne de la dissolution, déterminée directement, on trouve $c \lesseqgtr s$; on trouve aussi que, pour un même sel, $s-c$ croît tout à fait irrégulièrement avec la quantité de sel.

Mais si, au contraire, on considère le sel à l'état liquide, on a toujours, en désignant par l la chaleur spécifique moyenne de la dissolution, $c < l$. Ce résultat est conforme à la loi qu'on observe, en général, dans les combinaisons chimiques. Il faut conclure de là que, lors de la dissolution, le sel ne conserve pas la chaleur spécifique qu'il avait à l'état solide, ni, par conséquent, l'arrangement moléculaire propre à cet état. La dissolution ne consiste donc pas en une simple division des particules salines ; il y a aussi changement dans la constitution de ces particules. Le sel a dû passer à l'état liquide, car, ainsi que nous venons de le faire remarquer, c'est seulement dans cette hypothèse que la dissolution suit la loi générale des combinaisons chimiques.

D'après ce qui précède, on voit qu'il est important de comparer la quantité de chaleur absorbée par un corps en se dissolvant à celle qu'il absorbe lorsqu'on le fond. Au premier abord, il semble naturel d'ad-

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XXXIII, page 437.

mettre que ces deux quantités sont égales; de sorte que, pour les corps qui, en se dissolvant, donnent naissance à une action chimique, on devrait trouver des nombres moindres pour le calorique de dissolution que pour celui de fusion. M. Person (1) a prouvé tout le contraire. Il a d'abord mesuré la chaleur latente de dissolution de plusieurs sels et a étudié l'influence de la température sur la quantité de chaleur qu'un sel absorbe pour se dissoudre.

Pour le chlorure de sodium, pour les azotates de potasse et de soude, il a trouvé : 1° qu'il disparaît moins de chaleur à mesure que la dissolution se fait à une température plus élevée; 2° que le fait inverse se produit pour le phosphate de soude et pour l'azotate de soude, quand on le dissout dans très-peu d'eau.

Toutes ces différences dans la chaleur latente de dissolution, suivant la température, s'expliquent facilement par la différence des chaleurs spécifiques de la dissolution et des substances séparées.

Ainsi 1 gramme de sel marin et 7,28 grammes d'eau exigent :

$$20\,(0{,}214 + 7{,}28) = 150 \text{ calories},$$

pour monter de 0° à 20° (0,214 étant la chaleur spécifique du sel marin); la dissolution n'exige que :

$$20 \times 8{,}28 \times 0{,}872 = 144{,}4 \text{ calories}.$$

(0,872 représente la chaleur spécifique de la dissolution de 1 gramme de chlorure de sodium dans 7,28 grammes d'eau).

Par conséquent, si on fait la dissolution à la température de 20° il se dégagera $150^{cal} - 144^{cal},4 = 5{,}6$ calories. Ces 5,6 calories diminuent d'autant la chaleur, qui devient latente par le fait de la dissolution. C'est ce qui explique pourquoi, vers 0 degré, M. Person a trouvé 18,7 pour cette chaleur latente, tandis que, vers 18 degrés, il a trouvé 13,3 seulement. Il résulte de là que, vers 70 degrés, le sel marin ne refroidirait plus l'eau, et qu'au-dessus de 70 degrés, il la réchaufferait.

Quant au phosphate de soude, il est clair que si, pour échauffer la dissolution de 30 degrés, il faut 7 calories de plus que pour échauffer l'eau et le sel sec, la dissolution faite à 30 degrés absorbera, seulement

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XXX, page 448.

pour sa température et indépendamment de toute chaleur latente, 7 calories qu'elle n'eût pas absorbées si l'on avait opéré à 0 degré ; on trouvera donc, par exemple, 64 pour la valeur de la chaleur latente de ce sel, au lieu de 57.

A la suite de ces observations, on voit qu'il était nécessaire d'établir une formule qui permît de ramener à une même température les diverses expériences faites sur la chaleur latente de dissolution.

Soit q_θ, la chaleur latente de dissolution d'un sel, à la température θ,

q_0, la chaleur latente qu'on trouverait à 0°.

q_0 est égale à q_θ augmentée de la différence algébrique entre la quantité de chaleur absorbée par l'eau et le sel, pour s'élever de 0 à θ, et celle qui est nécessaire à la dissolution du sel dans l'eau, pour s'élever aussi de la température 0 à la température θ.

Soit p la proportion d'eau pour 1 gramme de sel,

c la chaleur spécifique de la dissolution,

K la chaleur spécifique du sel solide.

La quantité de chaleur que l'eau et le sel sec absorbent est :

$$\frac{K+p}{1+p}(1+p)\theta.$$

Celle que la dissolution absorbe est :

$$c(1+p)\theta;$$

la valeur de q_0 est donc :

$$q_0 = q_\theta + \frac{K+p}{1+p}(1+p)\theta - c(1+p)\theta,$$

ou enfin :

$$q_0 = q_\theta + \left[\frac{K+p}{1+p} - c\right](1+p)\theta.$$

Pour le chlorure de calcium, comme $\frac{K+p}{1+p}$ égale sensiblement c, on a :

$$\left[\frac{K+p}{1+p} - c\right] = 0; \text{ il en résulte que } q_0 = q_\theta.$$

M. Person a ensuite montré que la quantité de chaleur absorbée dans la dissolution augmente avec la quantité d'eau ajoutée. Ainsi, 1 gramme d'azotate de potasse exige 49 calories pour se fondre et 69 pour se dissoudre dans 5 parties d'eau; si l'on vient à augmenter la quantité d'eau, il faut plus de chaleur encore : dans 20 parties d'eau, il faut

80 calories. Cette variation de la chaleur absorbée avec la quantité d'eau ajoutée a porté ce physicien à admettre l'existence d'un *calorique latent de dilution.*

Par *dilution*, il faut entendre une modification qui se produit dans les molécules salines, modification qui nous est inconnue, mais dont le résultat est leur dissémination dans le dissolvant. On doit donc distinguer, dans la chaleur nécessaire à la dissolution, une partie f employée seulement à produire l'état liquide et qui, par conséquent, n'est autre que la chaleur latente de fusion. On sait que M. Person a établi une formule qui permet de calculer la chaleur latente de fusion d'un corps, en fonction des chaleurs spécifiques C et c du sel à l'état liquide et à l'état solide. Cette formule est, en désignant par t la température de la fusion :

$$(160 + t)(C - c).$$

Elle donne donc la valeur de f.

Quant à la chaleur latente de dilution d, les expériences précédentes en donnent seulement la différence avec la chaleur h produite par l'action chimique; car, en désignant toujours par q la chaleur brute de la dissolution, ou la dépense effectuée, on a :

$$q = f + d - h.$$

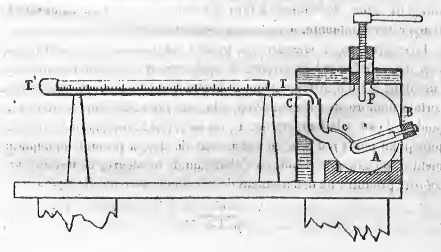
Donc, d'une manière absolue, c'est-à-dire sans l'action chimique, la chaleur nécessaire pour dissoudre un sel est toujours plus grande que celle qui suffit pour le fondre, puisque la dissolution comprend le passage à l'état liquide et de plus la dilution. Quant à la dépense effectuée, elle peut être plus petite que f, si h est considérable.

Avec le sel marin, il disparaît plus de chaleur quand on étend la dissolution que pendant qu'elle se fait. Chez les sels qui, comme l'azotate de potasse, ont peu d'affinité pour l'eau, la chaleur enlevée par dilution l'emporte aussi. Ainsi que nous l'avons déjà dit, lorsque l'action chimique est prononcée, la chaleur qu'elle produit peut l'emporter sur celle qui est enlevée par dilution, comme chez le chlorure de calcium, qui exige 41 calories pour se fondre, et 20 seulement pour se dissoudre; citons enfin le phosphate de soude, qui demande le même nombre de calories pour se fondre et pour se dissoudre, la dilution et l'action chimique se compensant exactement.

Il est donc bien établi que la dissolution et la liquéfaction par la chaleur sont deux phénomènes analogues. Mais ce qui les sépare l'un de

l'autre, c'est que la dissolution se fait à toutes les températures, tandis que la liquéfaction ne s'opère qu'à une température déterminée par un même corps. Il est facile de comprendre la raison de cette différence : un corps liquide se distingue du même corps solide par de la chaleur latente ; or, pour que ce corps puisse recevoir celle-ci, il faut qu'il y soit préparé, c'est-à-dire que l'écartement de ses molécules soit suffisant. La température à laquelle on porte un corps pour le fondre produit ce résultat. Quand, au contraire, on dissout un corps solide, l'affinité dissolvante équivaut à cette absorption de chaleur, et le même but est atteint, c'est-à-dire que le solide passe à l'état liquide ; néanmoins, en général, un corps solide est plus soluble à chaud qu'à froid, parce que la chaleur vient, en quelque sorte, en aide à cette affinité capillaire ou chimique qui préside à la dissolution des corps. Seulement, il faut remarquer que, si, en employant une température suffisamment élevée, on doit parvenir à fondre tous les corps que la chaleur ne décompose pas, il n'en est pas de même pour la dissolution. L'eau, par exemple, ne peut détruire la cohésion de tous les corps, en un mot, les dissoudre, parce qu'il faut qu'il y ait intervention d'une force particulière, l'affinité, entre le liquide et le solide. Nous verrons plus loin les hypothèses qui ont été émises sur la nature de cette affinité.

MM. Favre et Silbermann ont aussi étudié les effets calorifiques produits par la combinaison des sels avec l'eau, ou leur dissolution. L'appareil qu'ils employèrent à cet effet leur servit aussi à déterminer la chaleur latente d'élasticité des divers liquides. Cet appareil est le *calorimètre à mercure*.



« Cet appareil, considéré dans ses dispositions essentielles, peut être envisagé comme un gros thermomètre à mercure, susceptible de loger dans son intérieur les corps qui absorbent ou dégagent de la chaleur.

« Le réservoir est un ballon de verre de 1 litre environ de capacité, il porte trois ouvertures : la première B reçoit un tube mince en fer ou en platine A; ce tube, fermé à l'une de ses extrémites, a 0^m, 25 ou 0^m,03 de diamètre, et 0^m,10 ou 0^m, 15 de profondeur; il est fixé par du mastic de fontainier fondu avec de la glu marine, et maintenu contre la poussée du mercure par un arc-boutant en verre C.

« Dans cette sorte de moufle, on fixe, à l'aide d'un bouchon, un tube de verre mince dans lequel on met en contact les substances dont l'action réciproque doit produire l'effet calorifique à mesurer. L'intervalle compris entre le verre et les parois de la moufle se trouve rempli par du mercure qui sert à la répartition rapide de la chaleur.

« Dans la deuxième ouverture C, on fixe à la glu marine un tube capillaire TT', cylindrique, divisé avec soin et destiné à former la tige du thermomètre. Ce tube est maintenu dans une position horizontale. Il se termine en T par un entonnoir ouvert, dans lequel peut se loger au besoin le mercure qu'une trop grande dilatation ferait sortir de l'appareil.

« Enfin, la troisième tubulure reçoit un piston d'acier P que l'on peut enfoncer plus ou moins à l'aide d'une vis, en sorte qu'il est facile, lorsqu'on veut opérer, de ramener toujours au même point l'extrémité de la colonne de mercure dans la tige horizontale TT'.

« Nous ajouterons que le réservoir se trouve renfermé dans une boîte où il est soutenu sur une plaque de liége et enveloppé d'une couche de ouate de coton, de manière à être préservé contre les variations de la température ambiante. »

Le calorimètre à mercure est gradué directement, c'est-à-dire que l'on détermine par l'expérience le déplacement de la colonne de mercure dans le tube correspondant à l'introduction dans le réservoir d'un certain nombre de *calories*. Pour cela, on introduit dans le tube A un poids p d'eau à la température T; on en prend la température finale θ; puisqu'un poids p d'eau, en s'abaissant de T-θ, a produit un déplacement d, un gramme d'eau, en s'abaissant de un degré, c'est-à-dire une *calorie*, produira un déplacement de la colonne mercurielle égal à

$$\frac{d}{p\,(T-\theta)}$$

MM. Favre et Silbermann ont ainsi constaté que 6 gram. 26 d'eau, en se refroidissant dans le tube A de + 99°,82 à + 28°, communiquent à l'appareil un échauffement qui se produit par un déplacement de la colonne mercurielle égale à 0m, 1373. Donc, d'après ce que nous avons dit, le déplacement produit par 1 gramme d'eau, en se refroidissant de 1 degré, c'est-à-dire par une *calorie*, est donné par la formule

$$\frac{d}{p\ (\mathrm{T}\text{-}\theta)} = \frac{0^{\mathrm{m}}\ 1373}{6{,}26\ (99{,}82 - 28)} = 0 \text{ mill. } 3.$$

On le voit, cet appareil permet de déterminer facilement le dégagement ou l'absorption de calorique produit par la dissolution d'un sel dans l'eau, au moyen de l'allongement ou de la contraction que subit la colonne mercurielle ; autant de fois la longueur dont augmente ou diminue cette colonne contiendra 0 mill., 3, autant de calories auront été dégagées ou absorbées; pour rendre les résultats obtenus comparables, on a soin de les rapporter à 1 gramme de sel. On opère de la manière suivante : on introduit dans le tube de platine A une petite éprouvette en verre contenant un poids connu d'eau, et on y fait passer un poids connu du sel à dissoudre; en se dissolvant, les sels donnent toujours du froid, excepté lorsqu'ils sont anhydres et qu'ils sont susceptibles de former des hydrates, comme nous l'avons exposé à propos des travaux de M. Person.

Dans le tableau suivant, sont exposés les résultats (1) obtenus par les deux habiles expérimentateurs. Le signe + indique qu'il y a eu échauffement, le sel étant anhydre.

Moyenne des quantités de chaleur absorbées ou dégagées par 1 gramme des sels suivants, par l'effet de leur dissolution dans l'eau en excès.

Sels, 1 gr. dans un excès d'eau.	Calories.	Sels, 1 gr. dans un excès d'eau.	Calories.
Sulfate de potasse.	53,3	Oxalate de soude.	39,7
de soude	49,1	d'eau	67,0
d'ammoniaque . .	11,1	de potasse et eau. .	62,1
de chaux	14,7	Tartrate de soude	25,2

(1) Ces résultats sont pour la plupart inexacts. Voir, à ce sujet, Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, tome XXIX, page 439.

Sel	Chaleur
Sulfate de baryte.	64,4
de zinc	14,8
de FeO	12,1
d'uranyle	10,7
de potasse et eau.	25,6
de potasse et Al^2O^3	23,1
de potasse et FeO.	21,5
d'ammon. et Al^2O^3.	19,0
Azotate de potasse.	70,5
de soude	45,5
d'ammoniaque . .	65,9
de chaux	27,1
de strontiane. . .	41,2
de plomb.	14,9
d'argent	31,1
Carbonate de soude. . . .	52,7
de potasse et eau.	51,5
Phosphate de soude. . . .	52,3
Hypophosphate de soude.	21,9
Tartrate de potasse.	17,3
d'eau.	19,8
de potasse et soude.	40,9
Chlorure de potassium. . . .	51,9
de sodium	8,9
d'ammonium. . . .	65,1
de calcium.	15,5
de barium	16,9
de strontium. . . .	26,9
de zinc.	+ 92,2
de fer.	+ 58,3
Acétate de soude	28,1
de chaux	3,5
de plomb.	14,8
de potasse et eau. . .	19,3
Bichlorure de cuivre.	+73,7
Bromure de potassium. . . .	29,2
Iodure de potassium.	37,8
Sulfure de potassium. . . .	+96,9

On remarque que ce tableau contient des sels insolubles ou peu solubles. Les résultats qui leur correspondent ont été obtenus en s'appuyant sur des considérations tirées des lois de la chaleur de combinaison des acides avec les bases. L'expérience prouve, en effet, que les acides azotique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et, en général, tous les acides minéraux dégagent la même quantité de chaleur en se combinant à une même base, soluble ou non, pour donner naissance à des sels solubles. Si maintenant on mesure les quantités de chaleur dégagées dans la combinaison de deux acides avec une même base, et si l'un des deux sels formés est soluble tandis que l'autre ne l'est pas, on remarque que c'est la formation du dernier qui détermine le plus grand dégagement de calorique; on admet que la différence entre les quantités de chaleur dégagées est due à l'état liquide du premier sel et, comme on admet aussi que, si le second pouvait être dissous, on obtiendrait le même résultat qu'avec le premier, on prend cette différence pour la quantité de chaleur qu'il absorberait dans ce cas. Donc, en résumé, la quantité de chaleur qu'un sel absorberait, si on parvenait à le dissoudre, est égale

à la différence des quantités de chaleur dégagées par la combinaison de la base avec l'acide et la combinaison de la même base avec un autre acide (équivalant au premier pour la chaleur de combinaison), cette dernière réaction donnant naissance à un sel soluble.

On nomme *équivalents calorifiques* des corps les nombres qui représentent la chaleur dégagée par le poids équivalent d'un composé binaire qui se forme. C'est, en retranchant des équivalents calorifiques des corps déterminés directement, les équivalents calorifiques déterminés en s'appuyant sur le principe précédent que MM. Favre et Silbermann ont obtenu les nombres suivants :

Chaleur absorbée par la dissolution fictive des composés suivants :

Chlorure de plomb. .	2069	Sulfure de zinc. .	10359
— d'argent. .	16751	— de fer. . .	10388
Bromure de plomb. .	1554	— de cuivre.	20619
— d'argent. .	18982	— de plomb.	13017
Iodure de plomb. . .	5159	— d'argent..	33599
— d'argent . . .	25214		

Lorsqu'un corps solide ou liquide se dissout dans l'eau, on observe généralement que le volume de la solution n'est pas égal à la somme des volumes des composants : de plus, on observe le changement de température que nous venons d'étudier. On a essayé d'établir une relation intime entre ces deux phénomènes, c'est-à-dire d'expliquer les variations de température par la contraction ou la dilatation qu'éprouvent les corps qui se dissolvent.

Cependant, on doit reconnaître que ces changements de volume sont insuffisants pour rendre raison des variations de la température, quelquefois même ils se manifestent dans des sens différents. C'est ainsi que MM. Bussy et Buignet(1) ont montré que le mélange de l'eau et de l'acide cyanhydrique à poids égaux et plusieurs autres mélanges donnent lieu à la fois à une contraction et à une absorption de calorique. Ces deux savants ont donc été portés à admettre la *diffusion* comme cause du refroidissement, car la contraction seule ne pourrait se manifester que par un dégagement de chaleur.

(1) Comptes-rendus de l'Académie des sciences, tome LVIII, page 850.

Nous l'avons déjà vu, à propos de la dissolution des sels, M. Person admettait, dès 1851, que la diffusion d'un corps dissous, au sein d'un liquide, consomme de la chaleur.

En 1860, M. Favre (1) termina le mémoire qu'il présenta à l'Académie à cette époque, par les réflexions suivantes : « Deux ordres d'action semblent se produire simultanément et marcher de front (dans la dissolution des liquides), une action d'attraction réciproque des molécules hétérogènes qui sont mises en contact, et qui est accompagnée d'un dégagement de chaleur et une action de diffusion qui produit un abaissement de température. Le nombre fourni par l'expérience est positif ou négatif, suivant que la première ou la seconde de ces actions prédomine. Ainsi, lorsqu'on emploie l'alcool, c'est le phénomène de diffusion qui semble l'emporter presque toujours. »

M. Henri Sainte-Claire-Deville (2) avait autrefois admis que, lorsque deux liquides, acide sulfurique et eau, par exemple, donnent lieu, par leur dissolution, à une élévation de température, il suffit, pour calculer la chaleur dégagée, de connaître la contraction et le coefficient de dilatation du mélange. L'expérience n'a pas confirmé cette proposition et l'on observe toujours un écart entre le résultat calculé et celui que donne l'expérience. M. Deville attribue cet écart à une perte de force vive ; la chaleur disparue est devenue latente, dit-il, en vertu de causes tout à fait inconnues.

De leur côté, MM. Bussy et Buignet (3), après avoir comparé les changements de volume aux changements de température auxquels donne lieu le mélange de deux liquides, ont reconnu qu'il n'existe aucune relation directe entre ces deux phénomènes. Les conclusions de leur mémoire peuvent se résumer ainsi : quand on mélange ensemble deux liquides, donnant naissance à un composé liquide comme eux, si la réaction a pour effet de produire, d'une part *contraction*, d'autre part *abaissement* de la température du composé, cela provient de ce que la chaleur développée par la combinaison est plus petite que la chaleur absorbée par la *diffusion*.

Qu'il nous soit permis d'insister sur la dissolution des liquides, car

(1) Comptes-rendus de l'Académie des sciences, tome LI, page 316.
(2) Comptes-rendus de l'Académie des sciences, tome L, pages 534 et 584.
(3) Comptes-rendus de l'Académie des sciences, tome LIX, page 687.

tout ce qui a été fait à ce sujet s'applique certainement à l'action qu'exerce l'eau sur les sels après leur dissolution par ce liquide.

Postérieurement au mémoire que nous venons de citer, M. Favre (1) a publié les résultats de recherches ayant pour objet l'action de l'eau et de l'alcool sur les alcools méthylique, amylique, caprylique, le glycol et la glycérine. Tantôt il a observé une élévation de température, tantôt un refroidissement. Ses conclusions sont les mêmes que celles de MM. Bussy et Buignet.

Parmi les physiciens qui n'admettent pas que la diffusion consomme du calorique, nous distinguerons Jullien (2). Selon lui, lorsqu'il y a mélange de deux liquides, il peut se former plusieurs combinaisons de ces liquides entre eux ; si le mélange donne lieu à un changement de volume et à un abaissement de température, c'est qu'il s'est formé un ou plusieurs composés dont la somme des caloriques latents est plus grande que celle des caloriques latents des composants. Jullien ne tient donc aucun compte de la chaleur dégagée par la combinaison, d'une part, et de la chaleur absorbée par la diffusion, d'autre part. Il n'admet pas que ce soit la combinaison elle-même qui développe de la chaleur ; dans la formation d'un composé, il peut y avoir aussi bien absorption que dégagement de calorique, suivant que la chaleur latente du composé est plus grande ou plus petite que celle des composants. Dans l'explication qu'il donne du refroidissement observé pendant la dilution, il ne fait donc qu'appliquer ses idées théoriques sur les combinaisons. Cette théorie est certainement fort séduisante, mais, comme toutes les combinaisons connues donnent lieu à un dégagement de chaleur, nous ne pouvons admettre, jusqu'à preuve du contraire, que, dans les circonstances particulières dans lesquelles nous nous trouvons, l'action chimique produise du froid.

Du reste, dans un second mémoire, MM. Bussy et Buignet (3) rappellent que, dans leurs expériences, ils ont eu soin d'opérer sur des liquides n'ayant entre eux qu'une faible affinité, et que, par conséquent, ils ont évité les causes perturbatrices résultant des changements d'état et de la *formation de composés en proportions définies*. Ces expériences au-

(1) Comptes-rendus de l'Académie des sciences, tome LIX, page 783.

(2) Comptes-rendus de l'Académie des sciences, tome LIX, page 812. A propos de verres, Paris, librairie polytechnique, 1867.

(3) Comptes-rendus de l'Académie des sciences, tome LXIV, page 330.

torisent donc à penser que la dissolution de deux liquides l'un dans l'autre produit du froid, «comme en donne l'expansion d'un gaz qui se dilate, en produisant un travail mécanique. »

Dans leur second mémoire, MM. Bussy et Buignet se sont fait cette objection : l'abaissement de température, observé dans la dissolution, ne serait-il pas dû à de la chaleur qui serait rendue latente par une augmentation de *capacité calorifique* survenue pendant la dissolution ? Il est évident que, si cette augmentation est suffisante pour rendre compte du froid observé, on ne peut plus admettre l'existence du calorique latent de diffusion.

Pour résoudre ce problème, MM. Bussy et Buignet ont déterminé : 1° les capacités calorifiques des mélanges liquides, celles de leurs éléments, et les ont comparées entre elles ; 2° les quantités de chaleur absorbées ou dégagées par chaque mélange. Ces deux savants ont trouvé que, à l'exception d'un seul cas, les capacités des mélanges étaient supérieures à la capacité moyenne des éléments.

Le mélange qui fait ainsi exception à la règle est le suivant :

	Parties.	
Sulfure de carbone,	119,5.	La capacité calorifique du mélange est 0,2266.
Chloroforme,	119,5.	La capacité théorique moyenne est 0,2315.

Du reste, dans aucun cas, l'augmentation de capacité calorifique n'est suffisante pour rendre compte de la chaleur absorbée dans le mélange.

L'on doit aussi faire remarquer ici que l'augmentation de capacité calorifique n'est nullement en raison directe de la chaleur observée. Ce sont, en général, les mélanges qui produisent le plus petit refroidissement dont la capacité calorifique s'accroît le plus. Il y a plus, le mélange de sulfure de carbone et de chloroforme, précédemment cité, est un de ceux qui produisent le plus de froid au moment de sa formation.

Sur les neuf mélanges examinés par MM. Bussy et Buignet, six ont donné lieu à un abaissement de température, ce sont :

Mélange	Proportions	Abaissement de température
Eau, Acide cyanhydrique,	3 équivalents 1 —	— 9,75
Alcool, Sulfure de carbone,	1 équivalent 2 —	— 5,90
Chloroforme, Sulfure de carbone,	1 équivalent $3\frac{1}{7}$ —	— 3,60
Chloroforme, Alcool,	4 équivalents 1 —	— 2,40
Alcool, Éther,	1 équivalent 1 1/2 —	— 3,60
Éther, Sulfure de carbone,	1 équivalent 1 1/2 —	— 2,40

3 mélanges ont produit, au contraire, une élévation de température, ce sont :

Mélange	Proportions	Élévation
Chloroforme, Alcool,	1 équivalent $1\frac{2}{3}$ —	+ 2,40
Eau, Alcool,	6 équivalents 1 —	+ 8,30
Éther, Chloroforme,	$1\frac{3}{5}$ équivalent 1 —	+ 14,40

Ces trois derniers mélanges, contrairement à ce qu'on aurait pu supposer, offrent une augmentation de capacité calorifique supérieure à celle que l'on observe dans les six premiers mélanges. Il est important de faire cette remarque, parce qu'elle montre que cette augmentation de capacité calorifique est en opposition avec la cause qui détermine l'élévation de température observée pendant le mélange, mais il faut ajouter que ces trois mélanges se font en produisant une contraction de volume considérable, dont le résultat est un dégagement de chaleur.

En résumé, sur les six mélanges étudiés qui ont produit du froid, cinq ont donné lieu à une augmentation de capacité calorifique ; mais, dans aucun cas, ainsi que nous l'avons dit plus haut, cette augmentation

n'est suffisante pour rendre compte de la chaleur perdue ; elle ne rend compte que de 6 0/0 au plus de la chaleur.

Parmi ces cinq derniers mélanges, trois ont présenté une légère augmentation de volume que l'on pourrait regarder comme rendant compte de la chaleur disparue ; mais les mélanges d'alcool et d'éther, d'acide prussique et d'eau, présentent une contraction notable, surtout le dernier ; pour ces deux mélanges, il est tout à fait impossible de rendre compte de la chaleur disparue.

La conclusion du mémoire précité, mémoire sur lequel nous avons insisté, à cause de son importance, est donc que, bien que l'on doive reconnaître que tous les phénomènes qui se produisent pendant le mélange des liquides ne sont pas encore bien connus, on doit néanmoins admettre une cause qui produit par elle-même une absorption de chaleur.

On le voit, dans la dissolution des corps, indépendamment du changement d'état, pour les solides, et de l'action chimique, on doit admettre la diffusion. N'oublions pas cependant que, quand on ajoute de l'eau à la dissolution d'un sel dans ce liquide, on ne peut rapporter à la diffusion toute la chaleur disparue ; une partie de cette chaleur sert à produire l'augmentation de chaleur spécifique. Sans admettre avec Jullien que l'augmentation ou la diminution de la chaleur latente du composé, agissant en sens contraire de la chaleur dégagée par l'action chimique ou s'ajoutant à cette chaleur, suffise pour rendre compte du refroidissement ou de l'élévation de température, nous pensons que cette chaleur latente doit jouer un rôle, peu important sans doute, dans les mélanges observés par MM. Bussy et Buignet, mais très-marqué dans ceux où l'action chimique est plus prononcée. Il est évident que l'influence de cette chaleur latente est, dans le plus grand nombre de cas, impossible à déterminer. Cependant nous nous proposons de rechercher la relation qui existe entre la chaleur latente d'un composé et celle de ses composants. Peut-être arriverons-nous ainsi à voir dans quel sens cette influence agit le plus souvent, en un mot, si elle donne plus souvent lieu à un dégagement qu'à une absorption de calorique ; c'est ainsi que nous pourrons voir quelle est la part de la chaleur latente dans les phénomènes calorifiques qui accompagnent la dissolution de deux liquides ou d'un liquide par un solide, sans que nous puissions jamais en mesurer la valeur dans le plus grand nombre de cas.

CHAPITRE II.

LE POUVOIR DISSOLVANT D'UN LIQUIDE EST DU A LA PRÉSENCE DE SON CALORIQUE LATENT DE LIQUÉFACTION. — COEFFICIENTS DE SOLUBILITÉ. — SOLUTIONS SATURÉES.

Les quantités des différents sels que l'eau dissout sont très-variables. Il y en a même qui sont tout à fait insolubles, tels sont le sulfate de baryte, le phosphate de chaux, etc.; d'autres, au contraire, exigent moins de leur poids d'eau pour se dissoudre.

Les sels anhydres, et qui peuvent former des hydrates, produisent, comme nous l'avons déjà vu, un dégagement de chaleur, si la quantité d'eau n'est pas suffisante pour que la chaleur enlevée par la dissolution puisse faire équilibre au dégagement de calorique dû à l'action chimique : tel est le chlorure de calcium fondu.

Les sels hydratés ou ceux qui ne sont pas susceptibles de former d'hydrates produisent toujours, au contraire, une absorption de calorique. Tels sont le chlorure de potassium, l'azotate d'ammoniaque, le sulfate de magnésie, le chlorure de calcium cristallisé.

Cette absorption de chaleur, due à la dissolution, est utilisée pour produire artificiellement le froid. C'est aux académiciens de Florence que sont dus les premiers essais sur les mélanges réfrigérants. De Mairan, Fareinheit et surtout Réaumur s'en sont occupés ensuite.

Comme le froid produit est d'autant plus grand que la dissolution est plus rapide, on remplace souvent l'eau par les acides étendus, qui dissolvent plus promptement les sels hydratés.

Exemple : sulfate de soude et acide chlorhydrique.

On obtient un froid plus intense en mélangeant les sels hydratés avec de la glace pulvérisée, ou mieux avec de la neige ; cela s'explique aisément, car la neige ou la glace absorbent en fondant une quantité de chaleur considérable.

Avec le chlorure de calcium cristallisé et la neige, on obtient un refroidissement très-intense, et l'on arrive à la congélation du mercure.

On doit prendre le chlorure de calcium en poudre, pour activer la

dissolution ; la neige doit être sèche; pour obtenir ce résultat, il suffit de la refroidir dans un mélange de glace et de sel marin.

Il n'entre pas dans notre cadre de décrire longuement les divers mélanges réfrigérants et d'indiquer les appareils que nécessite leur emploi ; néanmoins, nous donnerons, comme exemples de ces mélanges, les trois suivants, que le pharmacien, dans les localités dépourvues de glacières, peut employer avantageusement pour préparer de la glace :

			Refroidissement.
1°	Sulfate de soude cristall. en poudre,	800 gr.	de + 10° à — 17°.
	Acide chlorhydrique,	500 gr.	
2°	Sulfate de soude cristall. en poudre,	800 gr.	
	Acide sulfurique à 41°, froid,	600 gr.	
3	Nitrate d'ammoniaque,	800 gr.	de + 10° à — 15°.
	Eau,	600 gr.	

Le plus économique de ces trois mélanges est le dernier, à cause du bas prix des sels ammoniacaux ; de plus, on peut facilement retirer ces sels de leur dissolution par cristallisation.

Quant aux appareils dans lesquels se font ces mélanges réfrigérants, il y en a un grand nombre ; ce que l'on doit surtout rechercher en eux, c'est la difficulté avec laquelle se produit l'échauffement du mélange qu'ils contiennent. Nous n'insisterons pas davantage sur ce sujet.

Il y a des sels qui attirent l'humidité lorsqu'on les expose au contact de l'air et qui deviennent liquides en se dissolvant dans l'eau qu'ils absorbent ; on les nomme *sels déliquescents.* Tous les sels très-solubles sont déliquescents dans un air saturé d'humidité.

Pendant la congélation d'une eau saline, l'eau tend à se séparer du sel ; de sorte que la glace formée est composée d'eau presque pure. Ainsi, si l'on colore une dissolution étendue de sel marin avec la teinture de tournesol, et si on expose cette liqueur à l'action du froid, on voit la teinte bleue aller en diminuant de la circonférence au centre ; bientôt on trouve une enveloppe de glace renfermant une dissolution saturée. On sait que dans les pays du nord, où l'on ne peut employer la méthode des marais salants, pour extraire le sel des eaux de la mer, on y parvient en exposant ces eaux à une température très-basse. L'eau

se divise en deux parties : l'une se solidifie d'abord, c'est de l'eau presque pure, tandis que l'autre reste liquide et retient en dissolution tous les sels solubles ; en enlevant de temps en temps les glaçons qui se sont formés, on finit par obtenir une eau très-chargée de sel que l'on évapore ensuite dans des chaudières.

On peut encore utiliser cette propriété que possède l'eau, de n'entraîner, en se congelant, qu'une faible partie des matières qu'elle contenait en dissolution ou en suspension, pour purifier des eaux dont on ne pourrait faire un usage journalier sans inconvénient. Il semble donc que la faculté dissolvante d'un liquide soit due exclusivement à la présence de son calorique latent.

Pendant le mois de janvier 1855, M. Péligot (1) a cherché l'influence qu'une basse température peut exercer sur la proportion de matières salines que l'eau de la Seine tient en dissolution. Il était, en effet, intéressant pour l'hygiène de rechercher si, lorsque la rivière qui abreuve un centre important de population est en partie tarie par la production d'une quantité considérable de glace, l'eau qui reste liquide ne se trouve pas chargée d'une quantité exceptionnelle de matières salines, assez grande pour exercer sur la santé publique une influence sensible. Le temps n'ayant pas été favorable à ses recherches, M. Péligot n'a pu faire qu'un très-petit nombre d'expériences. Il a constaté néanmoins que, pendant l'hiver, la proportion des matières salines contenues dans l'eau de Seine varie, pour ainsi dire, journellement. Par exemple, il a trouvé que, le 19 janvier 1855, le thermomètre marquant — 10°, la rivière charriant beaucoup, 1 litre d'eau de Seine, prise au large, à la hauteur du pont de Bercy, contenait 0 gr. 301 de matières salines par litre ; le 11 avril, la température étant douce depuis longtemps, il n'a plus trouvé que 0 gr. 225 de sel dans un litre d'eau puisée au même endroit.

Le travail de M. Péligot est donc bien incomplet ; du reste, ce n'est guère à Paris, où la Seine est rarement gelée, que des expériences de ce genre peuvent aboutir à un résultat. Lorsque ce fleuve est pris, il ne l'est pas assez longtemps pour que l'influence de l'augmentation de la proportion de sels que son eau contient puisse se faire sentir sur la santé. Mais il n'en est plus de même dans les pays du Nord ou dans

(1) *Annales*, 3e série, tome XLIV, page 257.

nos campagnes, dont les habitants boivent l'eau de petites rivières, généralement peu profondes, qui se gèlent facilement. C'est là surtout que des expériences du genre de celles de M. Péligot devraient être entreprises.

On observe quelquefois des grêlons salés. C'est ainsi que le 20 août 1870, par exemple, le professeur Kengott, de Zurich (1), reconnut que la grêle qui tombait alors au Saint-Gothard était salée et que les plus gros grêlons contenaient jusqu'à 0 gr. 75 de chlorure de sodium. Il semble d'abord que cette glace salée fait exception au principe que nous avons établi plus haut : le *pouvoir dissolvant d'un liquide paraît tenir à la présence de son calorique latent*. Mais il faut voir dans les grêlons salés, observés par M. Kengott, un simple phénomène de transport. Ce sel provenait sans doute des steppes salés du nord de l'Afrique ; il aura été enlevé à la surface du sol en même temps que l'eau, par un ouragan ; puis, cette eau se sera congelée en retenant entre ses molécules le sel marin entraîné. Ce phénomène ne diffère pas d'ailleurs de celui que M. Eversmann a observé à Kasan. Ce professeur a trouvé des grêlons contenant des pyrites cristallisées. Ces petits cristaux de pyrites provenaient probablement de la désagrégation d'une roche, dont les fragments avaient été emportés par une tempête jusque dans les nuages où ils s'étaient couverts de glace pour constituer des grêlons (2).

L'eau ne retient pas non plus, en se solidifiant, les liquides qu'elle avait dissous. Bien que traitant spécialement de la dissolution des sels, nous allons nous écarter encore un peu de notre sujet et dire quelques mots de la congélation des liqueurs alcooliques, à cause de son importance industrielle. D'après M. Boussingault, les glaçons provenant de la congélation d'une eau-de-vie donnent, après leur fusion, un liquide alcoolique et, par conséquent, ne sont pas, comme on le croit généralement, de l'eau à peu près pure. Quoi qu'il en soit, la moitié et même les deux tiers du volume des vins ordinaires, renfermant 11 à 12,5 0/0 d'alcool, peuvent être congelés. La partie restée liquide, trouble d'abord, se clarifie par le repos ; les vins qui en proviennent se conservent mieux que les vins naturels, ainsi que l'a vu M. de Vergnette-La-

(1) *Gaea*, tome VII, page 8, et *Archiv. der pharma.*, octobre 1872.
(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, tome XVIII, page 186.

motte; ils sont enrichis en alcool et en matières extractives. Ces faits semblent donc contredire l'assertion de M. Boussingault; disons qu'ils ont été confirmés par M. Melsens qui, turbinant les vins congelés, au moyen d'une petite machine à force centrifuge, a pu recueillir une masse de glaçons presque incolores, même avec le vin rouge. Ce chimiste a retiré des vins blancs et rouges de Bourgogne au-delà de 40 0/0 de glaçons. Le vin, enrichi dans le rapport de 12 à 18,5 d'alcool environ, laissait, après la filtration, beaucoup plus de résidu par l'évaporation au bain-marie. De ces expériences sur cette perte de puissance dissolvante que subit l'eau en se congelant, il résulte, suivant M. Melsens, qu'avec des moyens frigorifiques convenables et un travail organisé industriellement, on pourrait améliorer les vins par la congélation, en leur enlevant de l'eau pure seulement.

Solutions saturées. — On dit que l'eau est saturée d'un sel à une température donnée lorsqu'elle ne peut plus dissoudre la plus petite quantité de ce sel à cette même température. Une eau mère qui a laissé déposer des cristaux en se refroidissant, une dissolution longuement agitée avec un excès d'un sel en poudre, doivent être considérées comme saturées.

La dissolution des sels dans l'eau ne s'accomplit pas, comme les combinaisons chimiques, en proportions définies. Cependant il y a, pour chaque température, un état de saturation dont la valeur dépend du sel lui-même ; mais on n'observe pas, entre la proportion du sel et celle de l'eau, un de ces rapports simples qui caractérisent les combinaisons. De plus, si on vient à ajouter à une solution, saturée d'un sel, une quantité quelconque d'eau, on ne trouble en rien l'équilibre des molécules de l'eau et du sel, et la nouvelle solution obtenue est aussi homogène que la première.

La quantité de sel qui se trouve dans une dissolution saturée dépend, en général, de la température. Pour les sels peu solubles, cette quantité croît proportionnellement à l'élévation de la température ; pour les sels très-solubles, elle croît beaucoup plus rapidement.

Il y a des sels qui font exception à la règle précédente ; ainsi il y en a dont la solubilité augmente jusqu'à une certaine température pour diminuer ensuite ; tel est le sulfate de soude, dont le maximum de solubilité est à 33°, et qui possède le même degré de solubilité

à 30° et à 100°. Pour le sulfate de chaux, le maximum est à 35°. Cette anomalie apparente provient de ce que la quantité d'eau d'hydratation varie avec la température, et est, en général, d'autant plus faible que cette température est plus élevée. Ce n'est donc pas, en réalité, dit M. Loewell, le même corps qui se trouve en dissolution dans l'eau aux différentes températures. Ainsi, le sulfate de soude, qui cristallise à 33°, est anhydre, tandis que les cristaux qui se déposent à une température inférieure sont hydratés, et ont pour formule $SO^3,NaO + 10HO$.

Il y a aussi des sels, comme le chlorure de sodium, par exemple, dont la solubilité ne change pas avec la température.

On tire parti de la différence de solubilité des sels pour les séparer lorsqu'ils se trouvent mélangés. La purification ou le raffinage du salpêtre repose sur la constance du coefficient de solubilité de chlorure de sodium. On sait qu'aujourd'hui une partie de l'azotate de potasse que les arts emploient est obtenue en décomposant, à la température de l'ébullition, l'azotate de soude du Chili, dissous dans l'eau, par le chlorure de potassium. L'azotate de potasse se dépose complétement par le refroidissement de la solution; il est alors mélangé de chlorure de sodium. On ajoute à ce salpêtre impur une quantité d'eau suffisante pour le dissoudre à l'ébullition; par le refroidissement, le salpêtre se dépose, tandis que le sel marin, dont la solubilité à la température de l'ébullition est peu différente de celle qu'il possède à la température ordinaire, reste en dissolution dans l'eau.

Nous parlerons plus loin des différents procédés employés pour déterminer la solubilité des sels.

On emploie avec avantage la méthode graphique pour représenter cette solubilité. On prend des longueurs proportionnelles aux températures pour abscisses, et des longueurs proportionnelles aux quantités de sel dissoutes dans 100 parties d'eau pour ordonnées. Si les différents points, ainsi déterminés pour un même sel, sont en nombre suffisant, on obtient, en les réunissant par un trait continu, une courbe qui représente assez exactement la marche de la solubilité du sel, et qui peut servir à déterminer cette solubilité aux températures pour lesquelles on n'a pas fait d'expériences.

Avec les sels peu solubles, comme les chlorures de baryum ou de po-

tassium, le sulfate de potasse, etc., on obtient une ligne droite, et, dans le cas de sels très-solubles, comme l'azotate de potasse, l'azotate de baryte, le chlorate de potasse, etc., une courbe convexe vers l'axe des abscisses.

L'eau saturée d'un sel peut en dissoudre un autre. L'eau saturée d'azotate de potasse peut dissoudre encore une quantité considérable de chlorure de sodium, et même une certaine quantité d'un troisième ou d'un quatrième sel, pourvu que l'action mutuelle de ces sels ne produise pas d'autres composés qui se précipiteraient. Il faut, de plus, remarquer que, lorsqu'on introduit du nitre dans cette solution, elle peut en dissoudre une nouvelle quantité, bien qu'elle en soit d'abord saturée.

L'explication des phénomènes précédents résulte de l'action réciproque que les sels dissous exercent les uns sur les autres ; nous ne parlerons, bien entendu, que des réactions qui ne donnent pas naissance à un précipité; nous aborderons ce sujet quand nous parlerons de la *statique* des dissolutions salines.

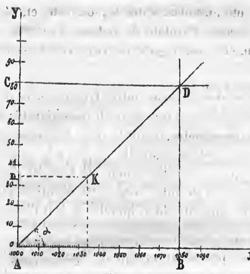
CHAPITRE III.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES DISSOLUTIONS SALINES.

Il nous reste maintenant à étudier les propriétés principales des dissolutions.

Densité. — Selon MM. A. Michel et L. Krafft, à + 15°, la densité d'une dissolution saline est proportionnelle à la quantité de sel qu'elle contient. Ils pensent qu'il en est de même à toutes les autres températures.

Cette loi de proportionnalité peut, suivant eux, servir à déterminer facilement la quantité de sel contenue dans un litre de dissolution; à cet effet, ils contruisent une figure qu'ils appellent *angle de solubilité.*



Ils élèvent les deux perpendiculaires Ax et Ay l'une sur l'autre; Ax est la ligne des abscisses, Ay la ligne des ordonnées; ces deux droites sont divisées en parties égales, par exemple, en millimètres. Leur point d'intersection A porte 1000 pour la ligne des abscisses, et 0 pour celle des ordonnées. Connaissant la densité d'une dissolution saline à $+ 15°$, par exemple, et le poids de sel qu'elle contient par litre, sur le point B de la ligne Ax qui correspond à cette densité, on élève la perpendiculaire BD, et, à partir de C, correspondant au poids du sel contenu dans un litre, on tire CD parallèle à Ax. Du point D au point A, on mène AD, qui, avec la ligne BD, donne l'angle de solubilité α.

La construction géométrique indiquée par MM. Krafft et Michel n'est pas indispensable pour obtenir l'angle de solubilité d'un sel; on peut y arriver trigonométriquement. En effet, le triangle rectangle DAB donne :

$$AB = DB \operatorname{cotg} \alpha ;$$

d'où

$$\operatorname{cotg} \alpha = \frac{AB}{DB}$$

Donc, en général, la cotangente de l'angle de solubilité d'un sel est égale au rapport entre la densité d'une dissolution de ce sel et le nombre qui représente la quantité de sel contenue dans un litre de cette dissolution.

Cet angle étant construit, on prend la densité de la dissolution dont on veut connaître la richesse, et, sur la ligne des abscisses, au point m, correspondant à cette densité, on élève une perpendiculaire jusqu'à la rencontre en K de l'autre côté de l'angle; puis, à partir de ce point, on trace une parallèle nK à la ligne des abscisses jusqu'à celle des ordonnées, qui indiquera sur son échelle le poids de sel contenu dans un litre de dissolution à $+ 15°$.

Pour convertir les degrés de l'aréomètre en densités, on peut employer la formule de Benoît.

n désigne le degré aréométrique.

x la densité.

$$x = \frac{144 \times 1000}{144 - n}$$

Il vaut encore mieux employer un densimètre.

Jusqu'à présent nous n'avons pas discuté l'opinion de MM. A. Michel et L. Krafft, et, comme eux, nous avons supposé qu'au moins, pour la température de $+15°$, la densité des solutions salines est proportionnelle à la quantité de sel qu'elles contiennent. Nous pensons qu'il ne peut en être ainsi, parce que nous savons que, l'eau se combinant en diverses proportions avec les sels, il doit en résulter des contractions variant avec la quantité de sel qu'on y ajoute. Du reste, Kremer a prouvé que dans la dissolution il y a un maximum de contraction. Nous verrons bientôt que M. Forthomme est arrivé au même résultat en s'appuyant sur des considérations basées sur le pouvoir réfringent des dissolutions salines.

Dans leur mémoire, MM. A. Michel et L. Krafft ont déterminé la contraction que subissent les sels lors de leur dissolution dans l'eau. Ils ont vu qu'en faisant dissoudre un volume connu d'un sel dans un volume connu d'eau, le volume de la dissolution est presque toujours moindre que celui des composants; ce volume varie pour chaque sel.

Le plus souvent le sel se contracte, et l'eau ne semble subir aucun changement dans son volume primitif.

La contraction a été calculée de la manière suivante : sachant le poids de sel dissous dans l'eau, on a, d'après sa densité, calculé son volume; pour évaluer le volume de l'eau, on a admis que la différence entre le poids du sel et celui d'un litre de dissolution représentait le poids de l'eau et que le litre correspondait à 1000 grammes.

Additionnant les volumes du sel et de l'eau, le total donnait un nombre presque toujours plus grand que 1000 c. cubes, qui était le volume effectif de la dissolution; la différence, divisée par le volume du sel, indique sa contraction ou sa dilatation. Des divers sels expérimentés, le sel ammoniaque seul, au lieu de se contracter, se dilate d'une faible quantité.

Compressibilité des dissolutions salines. — Dans un travail sur la compressibilité des dissolutions salines, M. Grassi (1) a posé les conclusions suivantes :

1° Cette compressibilité est toujours plus petite que celle de l'eau ;

2° Pour toutes ces solutions, la compressibilité est constante pour la même température ;

3° Pour les diverses solutions d'un même sel, la compressibilité est d'autant plus faible que la quantité de sel est plus grande ; en d'autres termes, la compressibilité est d'autant plus grande que la solution est plus éloignée de son point de saturation ;

4° La compressibilité des solutions salines va en augmentant avec la température ;

5° La compressibilité d'une solution de chlorure de sodium est très-peu différente aux températures 18° et 39°. Cela tient probablement à ce que la solubilité du chlorure de sodium, variant très-peu avec la température, cette solution se trouve à peu près aussi éloignée de son point de saturation à 18° et à 39°.

Pour le chlorure de calcium, au contraire, la solubilité augmentant rapidement avec la température, une solution de ce sel à 41° est beaucoup plus éloignée de la saturation que cette même solution à 15°8. En opérant à 41°, on se trouve dans les mêmes conditions que si l'on opérait sur une solution beaucoup moins concentrée, aussi la compressibilité est-elle beaucoup plus forte.

M. Grassi n'a pu trouver une relation précise entre les compressibilités des divers sels et leurs densités respectives. On peut dire seulement que, pour diverses solutions d'un même sel, la compressibilité est d'autant plus grande que la densité est plus faible, ce qui s'accorde avec ce fait que la compressibilité augmente à mesure que la solution s'éloigne de son point de saturation. Cependant il ne nous semble pas que, la compressibilité étant en raison inverse de la densité des solutions salines, elle soit en même temps inversement proportionnelle à la quantité de sel contenue dans ces solutions, car, ainsi que nous l'avons dit plus haut, nous rejetons le principe de la proportionnalité de la densité et du poids de la matière saline dissoute. Si la compressibilité d'une solution saline va en diminuant à mesure que sa densité augmente, il

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XXXI, page 464.

n'en est plus de même pour des solutions de sels différents; car, pour ne citer qu'un exemple, une solution d'iodure de potassium, dont la densité est égale à 1,694, a pour compressibilité 0,0000266, nombre plus grand que 0,0000215, compressibilité d'une solution de chlorure de calcium, dont la densité 1,417 est plus faible.

Dans ses expériences, M. Grassi a employé le piézomètre de M. Regnault, à l'aide duquel on détermine en même temps et la compressibilité du liquide et celle de l'enveloppe même qui le renferme.

Diffusion des solutions salines. — Lorsque, dans un verre, on verse une dissolution saline, puis qu'on y ajoute avec précaution de l'eau distillée, les deux liquides restent superposés en vertu de la différence de leur densité, mais bientôt ils se traversent et se *diffusent* l'un dans l'autre ; il faut alors admettre que leurs parties constituantes se repoussent; qu'elles sont soumises à une force du même genre, mais d'une intensité incomparablement plus petite que celle qui sollicite les gaz à occuper un volume plus grand que celui qui les renferme. Dans le cas particulier qui nous occupe, la solution saline s'étend d'eau, et l'eau dissout du sel; cette diffusion s'effectue de proche en proche, et, au bout d'un certain temps, le liquide contenu dans le verre offre une constitution homogène. Cette force agit encore quand les deux liquides sont séparés par une cloison poreuse quelconque, animale, végétale ou minérale ; les pores de la cloison s'emplissent d'eau, et la communication entre les liquides placés des deux côtés ne se trouve point interrompue.

Supposons deux liquides différents convenablement choisis et séparés l'un de l'autre par une membrane, une lame de bois ou d'argile poreuse ; une portion des deux liquides traverse la cloison, mais l'un passe plus abondamment que l'autre, de manière que le niveau s'élève d'un côté de la cloison et s'abaisse de l'autre. Dutrochet, qui a fait une étude spéciale de ce phénomène, exprime ce résultat en disant qu'il y a *endosmose*, du liquide qui passe le plus rapidement, à l'autre liquide, et qu'il y a *exosmose*, de ce dernier au premier. Il est assez difficile de se représenter ce double courant, et il est préférable d'admettre avec M. Graham (1), que le mouvement d'exosmose est un simple phénomène de diffusion, s'effectuant à travers la membrane poreuse. Dans cette

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XLV, page 8.

manière de voir, ce n'est pas la totalité de la dissolution saline qui traverse la membrane, ce sont uniquement les particules du sel; l'eau qui les tient en dissolution est entièrement passive. Cette hypothèse est d'ailleurs en accord parfait avec l'idée de *dilution* telle que nous l'avons exposée. Nous avons dit qu'il semble que les molécules salines soient repoussées par les molécules de l'eau; mais on pourrait encore expliquer la diffusion en admettant qu'au contraire les molécules aqueuses attirent les molécules salines qu'elles se partagent également. Nous remplaçons donc l'idée de répulsion par celle d'attraction; toutes deux expliquent également bien la diffusion à travers les cloisons poreuses et la diffusion de deux liquides superposés, mais nous pensons que l'idée d'attraction est plus en rapport avec celle que l'on se fait de l'affinité dissolvante de l'eau pour les sels, quelle que soit d'ailleurs la nature de cette affinité. Quant à l'endosmose, elle paraît due à un véritable courant susceptible d'entraîner les masses; il reste à en trouver la cause. M. Graham désigne ce transport sous le nom d'*osmose* et il appelle *force osmotique* la cause qui le produit. Cette force a une grande intensité, elle peut faire équilibre à une colonne d'eau de plusieurs pieds de hauteur, ainsi que l'ont montré les expériences bien connues de Dutrochet; les naturalistes lui attribuent un rôle important dans les phénomènes d'absorption chez les animaux et les végétaux.

M. Graham a reconnu que l'osmose paraît se manifester particulièrement avec les dissolutions étendues. Pour la plupart des substances, elle est maximum quand la matière dissoute ne dépasse pas $\frac{1}{400}$ du poids de l'eau. Avec le sel marin, l'osmose est maximum quand la solution ne renferme que 0,00125 de sel; elle diminue rapidement et peut même devenir négative quand la proportion atteint et dépasse 0,01. Le chlorure de potassium présente des particularités analogues.

Les sels solubles peuvent se partager en trois classes :

1° Dans la première classe se trouvent les sels qui agissent chimiquement sur la cloison poreuse. L'osmose est d'autant plus prononcée que l'action chimique est plus énergique. Le plâtre, le charbon moulé, le cuir tanné n'ont pas de pouvoir osmotique avec les dissolutions salines qui ne les attaquent pas. L'argile blanche plastique ne donne que de faibles résultats, tandis que la même argile, modifiée par la cuisson, est attaquée et donne des effets prononcés. Une plaque calcaire renfermant de l'alumine présente, pour une solution de carbonate de potasse,

5

un pouvoir osmotique bien supérieur à celui d'une plaque de marbre pur.

Les membranes sont aussi attaquées ; elles sont sans cesse en voie de décomposition, leur poids diminue depuis 20 jusqu'à 40 0/0 du poids primitif, et l'on trouve, après l'expérience, des principes organiques dissous dans les liquides intérieur et extérieur.

2° La deuxième classe comprend les sels qui n'agissent pas chimiquement sur les cloisons. L'osmose est alors très-faible, présente tous les caractères d'un phénomène physique, et semble due à l'échange par diffusion d'une certaine quantité de la substance dissoute, contre une certaine quantité d'eau. Le sel marin appartient à cette classe.

3° La troisième classe comprend les substances telles que le sulfate neutre de magnésie, avec lesquelles l'osmose, assez médiocre, semble due en même temps à une action chimique faible et à un effet de diffusion.

Il reste à expliquer comment une action chimique, différente sur les deux faces d'une cloison, peut déterminer le passage de l'eau à travers cette cloison. On sait qu'un courant d'électricité passant à travers une cloison, de chaque côté de laquelle il y a de l'eau, détermine un semblable transport de liquide. On sait aussi que les actions chimiques sont accompagnées d'un dégagement d'électricité ; partant de ces principes, M. Graham rattache l'osmose aux phénomènes de transport produits par l'électricité. L'eau passe du côté des substances alcalines, de même qu'elle suit l'hydrogène et les alcalis dans le transport par le courant électrique. Enfin, la chaleur favorisant les actions chimiques, on comprend facilement pourquoi elle favorise les expériences d'osmose.

Action des solutions salines sur les gaz. — Quand on met les solutions salines en présence d'un gaz comme l'oxygène, l'acide carbonique ou l'air, on remarque qu'elles en absorbent des quantités différentes de celles qu'absorberait l'eau pure ; en outre, ces quantités semblent le plus souvent se soustraire complétement aux lois de la dissolution proprement dite. Ces actions ont été étudiées par M. E. Fernet, dans certains cas particuliers. Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Dans l'action des gaz sur les solutions salines, on remarque qu'il n'y a pas là un simple phénomène de dissolution, car la solubilité ne varie pas proportionnellement à la pression ; cependant cette solubilité n'est

pas non plus un simple phénomène chimique, car elle n'est pas complétement indépendante de la pression. Il est donc permis de décomposer le volume de gaz absorbé en deux parties : l'une de ces parties est proportionnelle à la quantité de sel dissous et est indépendante de la pression ; l'autre, au contraire, décroît à mesure que la quantité de sel augmente, et est proportionnelle à la pression.

Il résulte : 1° que *si le gaz n'est pas susceptible de se combiner chimiquement* avec le sel dissous, l'absorption est toujours moindre que dans l'eau et suit, d'ailleurs, la loi de la dissolution : tel est le cas de l'oxygène ou de l'air mis en contact avec des solutions de chlorure de sodium. 2° Au contraire, *si le gaz peut se combiner* en proportion un peu considérable avec le sel, l'influence de la pression sur la quantité de sel dissous devient presque insensible ; tel est le cas des solutions de phosphate ou de carbonate de soude, mises en contact avec l'acide carbonique ; bien que ces sels diminuent la solubilité propre du gaz, leur présence doit être considérée comme augmentant très-notablement le pouvoir absorbant total du liquide, et comme rendant l'absorption presque indépendante de la pression. Enfin, dans d'autres cas, les deux actions sont du même ordre de grandeur, et alors la présence du sel, tout en modifiant la loi du phénomène, n'en change pas beaucoup l'intensité.

Ces faits sont importants à connaître pour l'explication de certains phénomènes naturels. Les eaux des sources, des rivières, des lacs, des mers, tiennent en dissolution des sels très-différents et en proportions très-diverses ; cette influence doit donc s'ajouter à celle de l'altitude, pour faire varier beaucoup la quantité de gaz qu'elles absorbent et leurs qualités comme boisson. De là, résulte aussi que ces diverses eaux ne sont pas également propres à fournir les gaz nécessaires à la respiration des poissons et des autres animaux aquatiques ; on sait, d'ailleurs, que toutes les eaux ne peuvent être habitées par les diverses espèces de ces animaux. Le sang, en présence de l'air, se comporte évidemment comme un liquide contenant des matières salines en dissolution ; son pouvoir dissolvant et, par suite, l'activité respiratoire, doivent donc varier avec la quantité de sel qu'il contient. Il doit en être de même pour la séve chez les végétaux.

Température de solidification de l'eau des solutions salines. — Les sels

dissous dans l'eau abaissent au-dessous de 0° la température de la solidification de ce liquide; cet abaissement est sensiblement proportionnel à la quantité de sel anhydre tenu en dissolution dans l'eau (Rüdorff)(1); il ne dépend pas de la solubilité du sel et paraît augmenter avec le nombre qui représente l'équivalent chimique de ce sel. Ce phénomène peut s'expliquer par l'inertie des molécules de la dissolution que le sel épaissit d'autant plus que sa densité est plus grande. Ces molécules sont, les unes par rapport aux autres, dans un état d'équilibre instable rendu permanent par la viscosité du liquide qui les empêche de se déplacer les unes par rapport aux autres, pour prendre les positions qui correspondent à l'état solide. C'est de la même manière, du reste, que l'on explique le phénomène de la *surfusion*, c'est-à-dire l'abaissement de la température d'un liquide pur, à l'abri de tout ébranlement. On sait que, dans ces deux cas, des vibrations, qui déplacent les molécules les unes par rapport aux autres, leur permettent de céder aux forces qui tendent à les grouper régulièrement, tandis qu'une agitation trop vive, imprimée à une grande partie de la masse, les déplaçant toutes en même temps, peut aussi empêcher la congélation. M. Despretz (2) a constaté ce fait sur l'eau pure et sur les dissolutions de divers sels dans l'eau. Avec une dissolution de potasse renfermant 0,617 de cette substance, la température peut être maintenue, pendant l'agitation, à plus de 20° au-dessous du point de congélation. Ce que nous avons déjà dit de la séparation du sel et de l'eau, lors de la congélation de ce liquide, nous dispense d'insister plus longtemps sur ce sujet.

Maximum de densité des dissolutions salines. — L'eau qui contient un sel en dissolution possède un maximum de densité, de même que l'eau pure, ainsi qu'il résulte des recherches de M. Despretz. L'abaissement au-dessous de + 4° du point où l'on observe ce maximum de densité est, comme celui du point de congélation, proportionnel à la quantité de matière dissoute dans l'eau; mais, pour un même poids de matière dissoute, la température du maximum baisse bien plus que celle de la congélation. Il en résulte que ce maximum a souvent lieu à une tempé-

(1) *Monatsbaiche der Akademie der Wissenschafften zu Berlin*, 1860, page 427, et *Annales de chimie et de physique*, tome LXIII, 3e série, page 489.

(2) Comptes-rendus de l'Académie des sciences, tome V, page 19.

rature qui est inférieure au point de congélation de la dissolution. Dans ce cas, pour constater le maximum de densité, on place la dissolution dans les conditions où elle se maintient liquide au-dessous de son point de congélation.

Température d'ébullition des solutions salines. — Les sels dissous élèvent toujours la température à laquelle l'eau bout, et cela d'autant plus qu'il y a plus de sel. Ainsi de l'eau contenant 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 de sel marin, bout à 101° 5; 103° 5; 105° 5 et 108°. Selon M. Legrand, la température d'ébullition des dissolutions non saturées s'élève peu à peu, à mesure qu'elles se concentrent par l'ébullition, et devient fixe quand elles arrivent à saturation. En représentant les retards de l'ébullition par les ordonnées d'une courbe dont les abscisses représentent les quantités de sel dissoutes dans 100 parties d'eau, il a trouvé deux classes générales de courbes : les unes n'ayant qu'un sens de courbure tantôt convexe, tantôt concave, vers l'axe des abscisses, et les autres ayant un poids d'inflexion, les ordonnées croissant toujours avec les abscisses. Du reste, le retard du point d'ébullition de l'eau ne dépend pas seulement de la quantité de sel dissous, elle paraît principalement due à l'affinité du sel pour l'eau.

Quand on veut avoir la température de l'ébullition d'une dissolution saline, on ne doit pas prendre celle à laquelle le sel commence à se déposer, mais celle qui a lieu pendant qu'il se dépose. En effet, malgré l'agitation du liquide pendant l'ébullition, le point de saturation est dépassé et la température s'élève de plus en plus; mais, dès que le dépôt du sel a commencé, cette température descend et ne varie plus. Par exemple, M. Legrand a vu une dissolution de carbonate de potasse atteindre 140° sans déposer de sel; puis, tout à coup une grande effervescence se manifesta, accompagnée d'un dépôt abondant; la température descendit à 135° et ne varia plus.

M. Legrand a encore remarqué que l'ébullition d'une dissolution saline dans des vases de verre est d'abord régulière, mais qu'elle se fait ensuite par des soubresauts quand l'air dissous a été chassé. Des parcelles métalliques lui rendent sa régularité. Il y a des sels qui, ajoutés, même en petite quantité, à l'eau, déterminent la production des soubresauts : tel est le tartrate neutre de potasse; d'autres, au contraire, les empêchent.

Le tableau suivant donne les points d'ébullition d'un certain nombre de dissolutions salines. Ces solutions peuvent être avantageusement employées pour former des bains à température fixe.

Sels en dissolution.	Poids de sel dans 100 p. d'eau.	Point d'ébullition.
Chlorure de sodium.	41,2	108°4
Chlorure de potassium. . . .	59,4	108°4
Chlorure de barium.	60,1	104°4
Carbonate de soude.	48,5	104°63
Posphate neutre de soude. . .	112,6	106°6
Chlorate de potasse.	61,5	104°2
Azotate de soude.	224,8	121°0
Azotate d'ammoniaque. . . .	infini	180°0
Chlorhydrate d'ammoniaque.	88,9	114°2
Chlorure de strontium. . . .	117,5	117°85
Chlorure de calcium.	325,0	179°5
Oxalate neutre de potasse. .	296,2	114°67
Carbonate de potasse.	205	135°
Azotate de chaux.	362	151°
Acétate de soude.	209	124°37
Acétate de potasse.	798,2	169°

Force élastique des vapeurs émises par les dissolutions salines.

M. Regnault et M. Wulner ont mesuré la tension des vapeurs fournies par les dissolutions de divers sels dans l'eau ; le premier employait l'appareil qui lui servit à mesurer la tension de la vapeur d'eau aux diverses températures ; M. Wulner (1) a suivi la méthode de M. Magnus. L'avantage qu'elle présente est de ne pas altérer d'une manière sensible la concentration de la dissolution. Le liquide est introduit dans la branche fermée d'un baromètre tronqué, où il s'élève au-dessus du mercure et donne naissance à des vapeurs. En faisant communiquer la branche ouverte de ce baromètre tronqué avec un réservoir d'air à pression variable, on peut déterminer la formation de la vapeur à des températures très-diverses et, par suite du volume peu considérable de l'espace où les

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIII, page. 529.

vapeurs peuvent se développer, la quantité de liquide qui se vaporise est toujours insensible par rapport à la masse totale. On peut d'ailleurs expérimenter sur plusieurs dissolutions à la fois, en les faisant toutes communiquer en même temps avec le même réservoir à pression variable. M. Wulner a ensuite simplifié cette méthode, en remplaçant la mesure directe des tensions par la comparaison de ces tensions avec la tension de la vapeur émise par l'eau pure.

Les sels sur lesquels il a expérimenté sont au nombre de six :

Chlorure de sodium.
Azotate de soude.
Sulfate de soude.
Chlorure de potassium.
Azotate de potasse.
Sulfate de potasse.

Pour tous ces sels, en opérant sur des dissolutions également concentrées, il a reconnu que la *diminution* de la tension de la vapeur émise par une dissolution est *exactement proportionnelle à la quantité de sel dissoute dans un poids d'eau constant.*

Remarquons, en passant, que c'est sur cette diminution de tension que Gay-Lussac s'est appuyé pour graduer l'hygromètre à cheveu.

Il est intéressant de rapprocher la loi précédente de celle analogue que M. Rudorff a déduite de ses expériences sur l'abaissement du point de congélation des dissolutions salines. L'eau à l'état solide ou à l'état de vapeur ne pourrait dissoudre les sels, il semble que, dans une dissolution saline, leur affinité pour l'eau contrebalance la tendance de ce liquide à perdre sa chaleur latente de liquidité ou à s'emparer de sa chaleur latente de vaporisation.

La valeur absolue de la diminution de tension de la vapeur émise par une dissolution saline dépend de la température et est d'autant plus grande que cette température est plus élevée. La loi de cette diminution peut d'ailleurs se représenter par des formules empiriques assez simples, si l'on prend pour variable indépendante, non pas la température, mais la tension de la vapeur de l'eau pure. Soient f cette tension, la diminution qu'elle éprouve pour chaque unité de poids du sel dissous dans 100 unités de poids d'eau ; on a les formules empiriques suivantes :

Sel marin.	$\delta = 0{,}00601\ f$
Sulfate de soude.	$\delta = 0{,}00236\ f$
Nitrate de soude. . . .	$\delta = 0{,}00315\ f + 0{,}000000907\ f^2$
Chlorure de potassium.	$\delta = 0{,}00390\ f + 0{,}000000538\ f^2$
Sulfate de potasse. . . .	$\delta = 0{,}00383\ f - 0{,}000001900\ f^2$
Nitrate de potasse. . . .	$\delta = 0{,}00196\ f + 0{,}000001080\ f^2$

A propos de la solubilité des sels, nous avons dit que le sulfate de soude qui se trouve en dissolution à une température supérieure à 33° est anhydre, tandis que celui qui est dissous à une plus basse température possède 10 équivalents d'eau de cristallisation. Cependant nous devons faire remarquer que cette opinion paraît incompatible avec ce fait que la force élastique des vapeurs d'une dissolution de sulfate de soude n'éprouve pas de changement brusque à 33°. D'après M. Wulner, ce n'est que pour cristalliser que ce sel s'unit à l'eau et forme des hydrates dont la composition varie avec la température. Ce même physicien a étendu ses recherches à d'autres sels, en un mot, il a cherché si ces sels avaient, dans les dissolutions, la même composition que lorsqu'ils viennent à cristalliser (1).

Chlorure de calcium. — Trois dissolutions ont été étudiées; elles contenaient pour 1000 p. d'eau.

75
150
300 parties de chlorure de calcium Ca Cl.

Les diminutions de tension, produites par la présence des quantités de sel, ont été proportionnelles aux nombres :

158
344
835

Et ces nombres eux-mêmes sont proportionnels aux quantités de Ca Cl., 6HO que, dans chaque dissolution, on peut concevoir ajoutées à 100 p. d'eau. Cependant le chlorure Ca Cl + 6HO s'effleurissant à 40° ou 30° dans le vide sec, et donnant naissance à Ca Cl + 2HO, il est difficile de concevoir la présence, dans la dissolution, du premier hydrate.

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XC, page 574, août 1860, et *Annales de chimie et de physique*, tome CX, page 245.

Il y a donc, dans ce cas, comme dans celui du sulfate de soude, quelque chose d'anormal qui n'a pas encore été expliqué.

Quoi qu'il en soit, la diminution de tension produite par l'addition de 1 p. d'hydrate Ca Cl., 6HO à 100 p. d'eau peut se représenter par la formule empirique :

$$\delta = 0{,}002474\ f - 0{,}00000522\ f^2.$$

Phosphate neutre de soude. — PhO^5, 2NaO, HO.

Sulfate de nickel. —

Nitrate de chaux. —

Chlorate de soude. —

Les diminutions de tension que ces sels font subir à l'eau, dans laquelle on les dissout, sont proportionnelles aux quantités de chacun de ces sels *anhydres* ajoutées à 100 p. d'eau.

Température des vapeurs émises par les dissolutions salines.

On sait que Rudberg (1) a démontré qu'un thermomètre placé dans la vapeur émise par une dissolution saline bouillante marque la même température que dans la vapeur d'eau distillée bouillante. M. Regnault a expliqué ce fait en faisant observer que la vapeur se condense sur le thermomètre et que l'eau qui provient de cette condensation entre en ébullition lorsque le thermomètre a atteint une température suffisante.

Rüdorff a eu l'idée d'introduire dans la vapeur un thermomètre porté d'avance à une température supérieure à celle de la dissolution saline bouillante. Par cet artifice la condensation de la vapeur qui accompagne l'immersion d'un thermomètre froid se trouve écartée et l'instrument, n'étant plus recouvert d'une couche d'eau pure, peut indiquer la température variable de la vapeur.

Les expériences de Rudberg prouvent clairement que les vapeurs émises par une dissolution saline, bouillant sous la pression atmosphérique, ont toujours une température supérieure à 100°, mais elles n'établissent pas que cette température soit égale à celle du liquide.

Les expériences que nous venons de citer ne sont pas les premières qui aient été faites sur ce sujet. Gay-Lussac affirme, dans des observa-

(1) *Annales de chimie et de physique*, tome LXII, page 476, et *Poggendorff's Annalen*, CXII, page 408.

tions jointes à une note de M. Faraday (1), publiée dans les *Annales de chimie et de physique*, que, *d'après le témoignage irrécusable de l'expérience, la température de la vapeur fournie par un liquide quelconque, sous une pression quelconque, est exactement celle de la couche liquide immédiatement en contact avec la vapeur.*

M. Faraday annonça ensuite, dans le *Quarterley, journal of science*, de 1823, qu'il avait confirmé l'assertion de Gay-Lussac, mais que, pour obtenir des résultats certains, il avait dû faire bouillir le liquide dans un vase à deux parois concentriques et se servir d'un thermomètre chauffé à l'avance.

Diathermanéité des dissolutions salines. — M. Franz, qui a étudié longtemps cette question, a opéré sur des dissolutions qui toutes, à l'exception de celle de sel marin, étaient colorées.

La présence du sel marin dissous dans l'eau diminue notablement le pouvoir absorbant de ce liquide, ainsi que le montre le tableau suivant :

Chaleur transmise.

A travers l'eau distillée.	A travers la solution de sel marin.
55,6	62,0
50,95	55,5
49,0	54,7

Si l'on désigne par 100 la chaleur transmise par l'eau distillée, la chaleur transmise par la dissolution est 111.

Dissolution *bleue* de sulfate de cuivre. — La dissolution concentrée de ce sel est à peu près entièrement diathermane pour les rayons émanés d'une lampe d'Argant, et on ne peut faire d'expériences que sur les dissolutions très-étendues. Ces dissolutions étendues de sulfate de cuivre sont fort peu diathermanes.

Chaleur transmise.

Par l'eau distillée.	Par une dissolution de sulfate de cuivre. (1 p. solution concentrée et 9 p. eau).
95,1	3,97
80,0	3,44

(1) *Annales*, 2e série, tome XX, page 315.

Chaleur transmise.

Par l'eau distillée.	Par une dissolution de sulfate de cuivre. (10 goutt. de solut. concent. dans 300 gr. d'eau.)
81,5	62,16
80,0	62,60

SOLUTIONS VERTES.

Solution concentrée de sulfate de fer.

Chaleur transmise.

Par l'eau distillée.	Par cette dissolution concentrée.
72,5	3,0
68,1	3,42
66,1	2,8
66,9	3,2

Solution de 1 p. eau et 1 p. de solution concentrée de sulfate de fer.

Chaleur transmise.

Par l'eau distillée.	Par cette dernière solution.
66,1	5,37
68,1	6,14
72,5	6,05
66,9	5,85

Solution de 9 p. eau et 1 p. solution concentrée de sulfate de fer.

Chaleur transmise.

Par l'eau distillée.	Par cette dissolution.
72,5	22,15
68,1	21,86
66,1	20,1
66,9	21,6

Solution de chlorure de cuivre : 10 gouttes de solution concentrée dans 300 grammes d'eau. — Le pouvoir diathermane est très-diminué.

SOLUTIONS JAUNES.

Chaleur transmise.

Eau distillée.	Solution concentrée de chromate de potasse.
81,8	72,64
95,9	74,625
80,5	71,4

Chaleur transmise.

Eau distillée.	Solution concentrée de bichromate de potasse.
81,8	78,425
85,9	82,46
80,5	77,87

On le voit, les solutions de chromate et de bichromate de potasse ont un pouvoir diathermane assez considérable pour les rayons émanant d'une lampe d'Argant.

SOLUTIONS ROUGES.

Solution d'oxalate double de chrome et de potasse. Cette solution, à peu près entièrement opaque pour la lumière, est assez diathermane.

Chaleur transmise.

Eau distillée.	Dissolution.
64,1	46,9
70,0	50,3
52,4	38,3
66,5	49,7

Solution obtenue en mélangeant une dissolution de perchlorure de fer avec une dissolution de sulfocyanure de potassium.

Chaleur transmise.

Eau distillée.	Dissolution. (300 gr. d'eau et trois gouttes des deux dissolutions.)
56,00	51,44
79,26	68,65
76,1	68,7
64,06	58,88
85,00	78,1

Chaleur transmise.

Eau distillée.	Dissolution. (300 gr. d'eau et cinq gouttes des deux dissolutions.)
75,26	67,00
76,1	66,75
62,65	55,8
85,0	73,7

Chaleur transmise.

Eau distillée.	Dissolution. (300 gr. d'eau et dix gouttes des deux dissolutions.)
75,26	60,7
62,7	49,2
61,5	48,7
85,0	69,7

Chaleur transmise.

Eau distillée.	Dissolution. (300 gr. d'eau et vingt gouttes de chaque dissolution.)
62,7	48,77
60,6	47,24
65,1	52,38
85,0	66,4

Les expériences, dont nous venons de signaler les résultats, montrent bien nettement qu'il n'y a pas de rapport constant entre la coloration des dissolutions salines et leur diathermanéité. On peut dire qu'en général les liquides les plus diathermanes, pour les rayons de la lampe d'Argant, sont ceux qui transmettent en plus grande abondance les rayons de l'extrémité la moins réfrangible du spectre ; mais cette relation est loin d'être absolue.

Pouvoir réfringent des dissolutions salines. — Soit N l'indice de réfraction d'un milieu et D sa densité, son pouvoir réfringent est donné par la formule suivante, due à Biot :

$$\frac{N^2 - 1}{D}.$$

Si maintenant on considère une solution saline, on doit encore pouvoir exprimer son action attractive sur la lumière, en écrivant qu'elle est égale à la somme des attractions de l'eau et du sel, chacun d'eux agissant proportionnellement à sa masse. Appelons N l'indice de réfraction d'une solution saline, D sa densité, n l'indice de réfraction du sel, d sa densité et p_1 le poids du sel dissous dans 100 gr. d'eau ; on a, d'après ce que nous venons de dire :

$$\frac{N^2 - 1}{D} = \left\{ \frac{n^2 - 1}{d} p_1 + (n'^2 - 1)\, 100 \right\} \frac{1}{100 + p'}.$$

M. Forthomme a reconnu l'exactitude de cette formule, et il a pu même s'en servir pour déterminer soit N, soit D, soit p_1.

La vérification, facile avec les sels monoréfringents, ne l'est pas toujours avec ceux qui jouissent de la double réfraction, parce que l'on ne connaît pas toujours l'indice du sel dissous. Mais la valeur qui semble le mieux convenir est, sinon la moyenne, au moins un nombre compris entre les deux indices ordinaire et extraordinaire.

Nous avons déjà parlé de la contraction que l'on observe pendant la dissolution ; la formule (1) va nous permettre d'en donner la mesure :

Si, laissant de côté le fait de la contraction pendant la dissolution, contraction qui doit nécessairement agir sur l'élasticité de l'éther dans la dissolution, nous supposons que la densité seule change, on a :

$$(2)\ N^2 = n^2 \frac{p}{d} + n'^2 p'.$$

p étant le poids de sel dissous dans p' grammes d'eau, le tout formant 1 cent. cube de dissolution.

La densité de la dissolution est égale au poids de l'unité de volume de cette dissolution. On a donc encore :

$$D = p + p'.$$

Les poids de deux volumes de cette dissolution, dans les mêmes conditions, sont évidemment proportionnels aux volumes d'eau dans lesquels ils sont dissous, c'est-à-dire que l'on a la proportion :

$$\frac{p_1}{p} = \frac{100}{p'}, \text{ d'où } p_1 = \frac{100\, p}{p'}.$$

Remplaçons dans la formule (1) D et p_1 par leurs valeurs, il vient :

$$\frac{N^2 - 1}{p + p'} = \left[\frac{n^2 - 1}{d} \times \frac{100\, p}{p'} + 100\,(n'^2 - 1)\right] \frac{1}{100 + \frac{100\, p}{p'}}$$

Résolvons cette équation, par rapport à N^2 :

$$(N^2 - 1)\left(100 + \frac{100\, p}{p'}\right) = \left[\frac{100\, p\,(n^2 - 1)}{dp'} + 100\,(n'^2 - 1)\right](p + p').$$

$$(N^2 - 1)\frac{100\, p' + 100\, p}{p'} = \left[\frac{100\, p\,(n^2 - 1) + 100\ dp'\,(n'^2 - 1)}{dp'}\right](p + p').$$

$$(N^2 - 1)(p + p') = \left[p\,(n^2 - 1) + (n'^2 - 1)\, dp'\right](p + p').$$

$$N^2 - 1 = \frac{pn^2 - p + dp' n'^2 - dp'}{d}$$

$$N^2 = 1 + \frac{pn^2}{d} - \frac{p}{d} + p' n'^2 - p'.$$

$$(3)\ N^2 = \frac{p}{d} n^2 + p'n'^2 - \left(\frac{p}{d} + p' - 1\right).$$

Retranchant (3) de (2), on a :

$$N'^2 - N^2 = \frac{p}{d} + p' - 1.$$

Cette différence mesure la contraction.

Nous avons vu que MM. Michel et Krafft ont établi que la densité d'une dissolution saline est proportionnelle à la quantité de sel qu'elle contient. Or, M. Forthomme a trouvé que ce résultat est en désaccord avec les nombreuses densités qu'il a prises pour ses expériences ; de plus, il a vu que la formule (1) n'est plus vérifiée quand on fait varier proportionnellement N et D. La loi de MM. A. Michel et Krafft est aussi infirmée par ce fait, établi par Kremer, qu'il existe pour la dissolution un maximum de contraction.

En cherchant l'indice de réfraction d'une solution saline, en fonction du poids P de sel dissous dans 100 gr. d'eau par une formule de la forme :

$$N = A + BP + CP^2.$$

A étant l'indice 1,334 de réfraction de l'eau, on trouve pour C un nombre négatif très-petit. Pour seize sels divers, sa plus grande valeur a été 0,00003495, correspondant au nitrate de plomb. La valeur de B est comprise entre 0,000738 (sulfate de soude) et 0,0020755 (sulfate d'ammoniaque). D'où il résulte que l'excès de l'indice d'une solution saline sur celui de l'eau est sensiblement proportionnel au poids de sel dissous dans 100 parties d'eau.

ÉTUDE DES DISSOLUTIONS DES MÉLANGES SALINS.

Après avoir étudié les propriétés des dissolutions salines qui ne contiennent qu'un seul sel, il faut passer en revue les propriétés des dissolutions complexes, et voir les modifications que cette complexité même leur fait subir.

On doit à M. F. Pfaff des expériences sur la solubilité de divers mélanges de deux sels formés par le même acide. Il a vu que la solubilité d'un sel est singulièrement modifiée par la présence d'un autre sel de même acide dans la même dissolution.

Elle peut être plus que doublée : sulfate de soude en présence de sulfate de magnésie ;

Ou réduite de plus de moitié : sulfate de cuivre en présence de sulfate de magnésie.

Il peut arriver que la solubilité des deux sels soit à la fois augmentée : sulfate de soude et sulfate de potasse mélangés.

On peut tirer les mêmes conclusions d'expériences sur la solubilité des mélanges de nitrates, expériences qui sont dues à M. Bernard Karsten.

Ces expériences, fort importantes au point de vue théorique, le sont aussi au point de vue de l'analyse des eaux minérales. Elles montrent que l'on ne doit pas croire, avec certains géologues, que c'est toujours le sel le plus soluble qui se dissout en plus grande proportion dans l'eau, et particulièrement dans l'eau courante. M. Pfaff a, en effet, montré que l'influence réciproque des sels mélangés est encore plus évidente quand, après les avoir placés dans un tube de verre, fermé à la partie inférieure par du papier à filtrer environné de neige, on fait traverser ce tube par un courant d'eau à 0°.

Nous avons vu que les sels dissous dans l'eau diminuent la tension des vapeurs que ce liquide émet; si donc on pouvait trouver deux sels incapables de réagir l'un sur l'autre, à l'état de dissolution, la diminution de la force élastique des vapeurs émises par cette dissolution serait égale à la somme des diminutions de tension que produirait individuellement chacun des sels dissous. M. Regnault a même indiqué ce caractère comme très-propre à faire reconnaître si deux sels ont ou n'ont pas d'action l'un sur l'autre. Mais M. Wülner a montré qu'une dissolution de deux sels de même acide ou de même base, tels, par conséquent, qu'on ne puisse concevoir entre eux aucune action chimique, émet des vapeurs dont la diminution de tension n'est pas égale à la somme des diminutions produites individuellement par les deux sels. Ainsi, en appelant f la tension maxima de la vapeur aqueuse émise à une température donnée, δ la diminution de la tension de cette vapeur qui s'observe,

si dans 100 p. d'eau on dissout 1 de sel, on a, d'après les expériences antérieures de Wülner, pour le chlorure de sodium :

$$\delta = 0{,}00601\, f,$$

et, pour le sulfate de soude :

$$\delta = 0{,}00236\, f.$$

La somme de ces deux formules,

$$\delta = 0{,}00837\, f,$$

devrait représenter, si les deux sels n'avaient pas d'action l'un sur l'autre, la diminution produite par la dissolution simultanée de 1 partie de chlorure de sodium et de 1 partie de sulfate de soude dans 100 parties d'eau.

L'expérience a donné :

$$\delta = 0{,}00934\, f - 0{,}0000013\, f^2.$$

La diminution est d'ailleurs proportionnelle à la quantité du mélange des deux sels à parties égales que l'on fait dissoudre dans l'eau.

M. Wülner a obtenu les mêmes résultats en opérant sur des mélanges en proportions quelconques d'azotates de potasse et de soude. Ils sont encore plus marqués si l'on considère des sels dont l'action chimique est manifeste. Ainsi, par le sulfate de potasse, on a :

$$\delta = 0{,}00383\, f - 0{,}0000019\, f;$$

pour l'azotate de soude :

$$\delta = 0{,}00315\, f + 0{,}000000907\, f^2;$$

pour le mélange de ces deux sels, à parties égales :

$$\delta = 0{,}00570\, f.$$

La somme des formules propres aux deux sels séparés aurait été :

$$\delta = 0{,}00698\, f + 0{,}000000993\, f^2.$$

CHAPITRE IV.

STATIQUE DES DISSOLUTIONS SALINES.

1° *Action de l'eau sur un sel unique.*

Lorsque l'eau agit sur les sels, il arrive quelquefois qu'elle les décompose et les transforme en sels acides et en sels basiques, et quelquefois même les décompose en acides et en bases libres.

Lorsqu'on traite par l'eau de l'azotate neutre de bismuth, BiO^3, $3AzO^5$, ce sel se transforme en sous-azotate de bismuth qui se précipite, et en sel acide qui reste en dissolution.

En dissolvant dans une grande quantité d'eau le stéarate basique de potasse, ce sel se change en bistéarate qui se précipite et en stéarate basique de potasse qui reste en dissolution.

Ces décompositions s'observent principalement, ainsi que l'a reconnu M. Chevreul, lorsque l'acide du sel étant soluble, la base est insoluble et peu énergique; dans ce cas, c'est un sel basique qui se précipite; ou bien, lorsque l'acide étant insoluble et peu énergique, la base est soluble, c'est alors un sel acide qui se dépose.

Les changements que l'eau apporte dans la constitution des sels sont manifestes lorsque, comme dans les exemples précédents, il y a séparation, à l'état solide, de l'un des éléments qui en résultent; mais il n'en est plus de même lorsque ces éléments restent dissous. Dans ces derniers temps, notre savant professeur, M. Berthelot, a jeté un grand jour sur les modifications que l'eau fait subir aux sels qu'elle dissout (1).

Ce qui est probable, c'est que les sels se trouvent dans les liqueurs sous divers états d'hydratation, et que, par la dilution, ces hydrates se transforment en d'autres hydrates. Ce changement d'hydratation est démontré quelquefois par le changement de couleur de la dissolution, tel est le cas du chlorure de cuivre. Il peut arriver que le second hy-

(1) Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, tome XXIX, pages 499 et suivantes.

drate que forme un sel dans une dissolution y existe exclusivement; mais il peut arriver aussi qu'il reste combiné au premier hydrate, à un second ou même au sel anhydre.

Au premier abord, l'existence des sels anhydres dans les dissolutions semble paradoxale. Cependant nous avons vu, à propos de l'abaissement du point de solidification de l'eau des dissolutions salines que l'on doit admettre dans ces dissolutions la présence des sels anhydres. De son côté, M. Berthelot, étudiant l'action des acides sur les carbonates, de l'acide tartrique sur les acétates, a vu que le déplacement opéré entre les corps anhydres est le même pour les corps dissous; il admet donc aussi que des sels anhydres peuvent exister au sein d'une dissolution.

Du reste, si l'on réfléchit que la dissolution n'est qu'une liquéfaction et que l'eau, en agissant sur un sel soluble, produit le même effet que la chaleur, on comprendra alors comment la dilution, produisant un écartement suffisant des molécules du sel, peut détruire sa combinaison avec l'eau.

Certains sels en dissolution dans l'eau éprouvent, quand on les chauffe, des modifications particulières. Ainsi, l'azotate de sesquioxyde de fer, en se dissolvant dans l'eau froide, la colore à peine en jaune; cette dissolution, chauffée, acquiert une couleur orangée très-foncée qu'elle conserve, même après le refroidissement.

Indépendamment des phénomènes d'hydratation dont nous venons de parler, certains sels se décomposent à partir d'un certain degré de dilution. Les sels qui se trouvent dans ce cas sont formés par l'union des acides faibles avec les bases fortes, tels sont les borates de soude, les borates d'ammoniaque, les carbonates de potasse, les carbonates de soude, les carbonates d'ammoniaque. Les sels qui ne subissent pas de décomposition sont les sels formés par la combinaison d'un acide fort avec une base forte : tels sont les sulfates, chlorures, azotates de potasse et de soude. C'est précisément l'étude des modifications que subissent les sels dans les dissolutions, qui a permis à M. Berthelot de définir les acides forts et les bases fortes. Mais comment est-il possible de s'assurer si l'eau décompose ou non les corps?

La chaleur absorbée par la dilution d'une solution saline diminue à mesure qu'on l'étend d'eau; il arrive un moment où, pour certains sels, cette chaleur est négligeable; pour d'autres, au contraire, les phéno-

mènes thermiques sont très-manifestes. Nous allons voir les déductions qu'on en a tirées; mais, d'abord, voyons la méthode imaginée par M. Berthelot pour étudier l'influence de la dilution.

Soient δ, δ', Δ la chaleur dégagée lorsqu'on étend d'eau séparément la dissolution d'un équivalent d'un acide, d'un équivalent d'une base et d'un équivalent du sel résultant de la combinaison de l'acide avec la base.

Soient N la chaleur dégagée lorsqu'on fait réagir les solutions acide et alcaline primitives; N' la chaleur dégagée lorsqu'on fait réagir les mêmes solutions après les avoir étendues d'eau.

On a l'équation :

$$\delta + \delta' + N' = N + \Delta.$$

ou

$$(1)\ N' - N = \Delta - (\delta + \delta').$$

Cette équation, qui représente la *variation de la chaleur de combinaison avec la dilution*, permet de calculer N', c'est-à-dire la chaleur dégagée lorsqu'on fait réagir l'acide et la base étendus d'eau. Pour cela, il faut déterminer par l'expérience N, δ' δ' et Δ. Nous n'entrerons pas dans de plus grands détails à ce sujet; nous dirons seulement que M. Berthelot a toujours trouvé pour N' des nombres peu différents de N, toutes les fois qu'il s'est agi de sels neutres formés par la combinaison d'un acide fort avec une base forte, cet acide et cette base étant dissous dans l'eau dans la proportion de 1 équivalent pour un litre d'eau.

On voit donc que, à partir d'une certaine limite, la dilution ne produit plus de phénomène thermique bien évident, la chaleur dégagée par la combinaison d'un acide avec une base ne change plus sensiblement; d'où l'on peut conclure que l'eau n'exerce pas une action décomposante sensible sur les sels neutres formés par l'union des bases fortes et des acides forts.

La formule (1) est aussi applicable aux sels que forment les acides faibles; mais, lorsque la base est la potasse, la soude ou l'ammoniaque $\delta + \delta'$ est négligeable et la formule devient :

$$(2)\ N' - N = \Delta.$$

M. Berthelot a toujours trouvé pour N' des valeurs sensiblement différentes de N; en d'autres termes, la chaleur dégagée par la combi-

naison d'un acide avec une base varie avec la dilution; d'où l'on peut conclure que l'eau exerce une action décomposante sensible sur les sels neutres formés par les acides faibles.

Le carbonate neutre d'ammoniaque et le bicarbonate d'ammoniaque ne se comportent pas de la même manière, en présence de l'eau. Le bicarbonate n'est pas sensiblement décomposé par l'eau; sa dissolution n'absorbe, en effet, que peu de chaleur lorsqu'on l'étend avec son volume d'eau; la dilution a, au contraire, une influence sensible sur le carbonate neutre. Dans les expériences de M. Berthelot, la chaleur dégagée par la réaction d'un équivalent d'acide carbonique sur un excès d'ammoniaque a varié de 5,3 à 7,4 calories. La première quantité, observée en présence d'un grand excès d'eau, se rapproche beaucoup de la chaleur de formation du bicarbonate, laquelle dégagerait 4,6 calories environ, dans une liqueur de même concentration. Il est donc probable que, en présence d'un grand excès d'eau, le carbonate neutre d'ammoniaque se transforme en bicarbonate. Il résulte de tout ce qui précède que, dans une dissolution de carbonate d'ammoniaque, il existe un certain équilibre. D'une part, le bicarbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque, lesquels tendent à former du carbonate neutre et de l'eau; et, d'autre part, le carbonate neutre d'ammoniaque et l'eau, lesquels tendent à régénérer du bicarbonate et de l'ammoniaque libre.

2° *Dissolution des sels mélangés.*

Quoique, dans la plupart des cas, rien ne vienne avertir qu'une double décomposition se produise, on doit cependant admettre que, toutes les fois que l'on mélange deux solutions salines, il y a échange partiel de bases et d'acides. Cet échange est quelquefois rendu manifeste par certains caractères de la couleur des sels.

Si, par exemple, on mélange des solutions de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium, la liqueur, de bleue qu'elle était, deviendra verte; on est donc en droit de supposer qu'il s'est formé du chlorure de cuivre, puisque ce sel est vert.

Si l'on mélange une solution étendue et faiblement colorée en jaune brun de sulfate de sesquioxyde de fer avec une solution incolore d'acétate de potasse, la liqueur prendra une teinte rouge; ici encore on est

en droit de supposer qu'il s'est formé de l'acétate de sesquioxyde de fer, car la solution de ce sel est rouge foncé.

Mais, quand les changements de couleur ne viennent pas avertir l'observateur des modifications qui se produisent dans une solution saline, il est très-difficile de se prononcer sur la nature des sels qu'elle renferme. Ainsi, lorsqu'on dissout, dans une grande quantité d'eau, de l'azotate de chaux et du sulfate de soude, tant que l'eau est en quantité suffisante pour qu'aucun sel ne puisse s'en séparer, on ignore quels sont les sels que contient la dissolution. Lorsqu'on élimine, par l'évaporation, une certaine quantité d'eau des mélanges précédents, le premier sel qui se dépose est le sulfate de chaux, parce qu'il est le moins soluble des sels qui peuvent se former dans la dissolution.

Si l'on fait bouillir une solution d'azotate de soude et de chlorure de potassium, on voit se déposer du chlorure de sodium; le refroidissement laisse cristalliser de l'azotate de potasse; cette réaction est utilisée pour transformer l'azotate de soude en azotate de potasse. On ne peut guère, dans ces deux exemples, que l'on pourrait multiplier à l'infini, déterminer si le sulfate de chaux et le chlorure de sodium préexistaient dans la dissolution, ou s'ils ont seulement pris naissance pendant l'évaporation.

Il résulte de ce qui précède qu'il est le plus souvent impossible de déterminer par l'analyse quels sont les sels qui existent dans une dissolution saline; cependant, on peut considérer comme certaine la présence d'un sel dans une solution, lorsque ce sel est en excès relativement aux autres sels. Tel est le chlorure de sodium dans l'eau de mer.

M. Malaguti a fait une expérience qui, jointe à l'observation des changements de couleur qui se produisent quand on mélange certaines solutions salines, montre avec évidence que les sels dissous se décomposent mutuellement.

Ce chimiste dissout dans le moins d'eau possible 1 équivalent d'acétate de strontiane et 1 éq. d'azotate de potasse. Il laisse cette solution reposer pendant plusieurs heures, puis y verse un grand excès d'alcool éthéré. Il obtient un précipité qu'il analyse; il trouve qu'il est formé des $\frac{2}{3}$ de l'azotate de potasse dissous primitivement, plus du $\frac{1}{3}$ de l'azotate de strontiane, qui se serait formé si la décomposition eût été complète. L'analyse de la liqueur surnageant le précipité lui donne en résumé :

$$\left.\begin{array}{r}1 \text{ éq. d'acétate de strontiane.} \\ +\ 1 \text{ éq. d'azotate de potasse.}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\frac{1}{3} \text{ d'éq. d'acétate de potasse.} \\ \frac{2}{3} \text{ — d'azotate de potasse.} \\ \frac{1}{3} \text{ — d'azotate de strontiane.} \\ \frac{2}{3} \text{ — d'acétate de strontiane.}\end{array}\right.$$

M. Malaguti admet avec raison que ce partage inégal des acides et des bases a déjà eu lieu avant l'addition de la liqueur éthéro-alcoolique à la dissolution des deux sels ; sans cela on ne pourrait s'expliquer pourquoi ce partage n'a pas été égal ou même pourquoi il s'est produit. Ce savant chimiste appelle *coefficients de décomposition* les fractions représentant les quantités atomiques de deux sels qui se décomposent mutuellement. Or, dans l'expérience relative à l'action mutuelle de l'azotate de potasse et de l'acétate de strontiane, $\frac{1}{3}$ seulement de l'équivalent de chaque sel est décomposé ; $\frac{1}{3} = \frac{33}{3 \times 33}$ ou $\frac{33}{99}$ qui égale sensiblement $\frac{33}{100}$; donc, on peut représenter par 33 le coefficient de décomposition du couple salin dont il s'agit ; 100 représentant la décomposition complète.

M. Malaguti a cherché, de la même manière, les coefficients de décomposition de plusieurs autres couples salins. Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Sels en action.	Coefficients de décomposition.	Sels en action.	Coefficients de décomposition.
$\overset{-}{\text{Chlorure}}$ de $\overset{+}{\text{potassium}}$, $\overset{+}{\text{Sulfate}}$ de $\overset{-}{\text{zinc}}$,	= 84.	$\overset{-}{\text{Chlorure}}$ de $\overset{-}{\text{zinc}}$, $\overset{+}{\text{Sulfate}}$ de $\overset{+}{\text{potasse}}$,	= 17.
$\overset{-}{\text{Chlorure}}$ de $\overset{+}{\text{sodium}}$, $\overset{+}{\text{Sulfate}}$ de $\overset{-}{\text{zinc}}$,	= 72.	$\overset{-}{\text{Chlorure}}$ de $\overset{-}{\text{zinc}}$, $\overset{+}{\text{Sulfate}}$ de $\overset{+}{\text{soude}}$,	= 29.
$\overset{-}{\text{Acétate}}$ de $\overset{+}{\text{potasse}}$, $\overset{+}{\text{Azotate}}$ de $\overset{-}{\text{plomb}}$,	= 92.	. . . .	. . .

Le signe + placé sur l'un des deux acides et sur l'une des deux bases dans chaque couple indique que cet acide et cette base sont *relativement* plus énergiques que celui des deux composés qui est surmonté du signe —.

Le tableau précédent montre qu'une seule condition préside à tous ces partages : l'affinité respective des acides pour les oxydes. Les acides les plus forts tendent toujours à se combiner aux bases les plus puissantes; si donc on mélange les solutions de deux sels qui renferment, l'un un acide énergique, et l'autre une base puissante, il y aura décomposition notable; cette décomposition sera d'autant plus grande que l'acide et la base seront plus énergiques.

Ainsi, par exemple, le couple :

— +
Acétate de potasse
+ —
Azotate de plomb

dont l'acide le plus fort est uni à la base la plus faible, donne lieu à une double décomposition qui est presque complète; en effet, le coefficient de décomposition de ce couple est 92; c'est-à-dire que les $\frac{92}{100}$ de l'équivalent de chaque sel sont décomposés.

Au contraire, le couple :

— —
Acétate de plomb
+ +
Azotate de potasse

dans lequel l'acide le plus faible est uni à la base la plus faible et l'acide le plus fort à la base la plus forte, a pour coefficient de décomposition 9.

De l'ensemble de tous les faits que nous venons d'exposer, M. Malaguti conclut que, lorsque deux sels d'espèces et de genres différents se trouvent dans la même dissolution, ils échangent partiellement leurs éléments de manière à donner naissance à de nouveaux sels, pourvu qu'il n'y ait pas d'influences perturbatrices, telles que l'insolubilité ou la volatilité des produits. La formation des deux nouveaux sels sera considérable si chaque sel primitif renferme un principe relativement

puissant : elle sera faible si les principes les moins énergiques se trouvent dès le commencement réunis dans le même sel.

M. Berthelot (1) a appliqué la méthode thermique à l'étude des doubles décompositions qui ont lieu entre deux sels, au sein de l'eau. Ce que nous avons dit de la dissolution d'un sel unique nous permettra d'être bref ; mais nous devons citer un théorème général, *relatif à l'action réciproque des sels.*

On combine successivement chaque acide aux deux bases et on note la différence $K_1 - K$ des effets thermiques observés quand on fait réagir ces sels deux à deux. Soit $N - N_1$ et $N' - N'_1$ la différence des chaleurs de neutralisation des deux acides relativement à une base ; on a l'équation :

$$K_1 - K = (N - N_1) - (N' - N'_1).$$

La considération des effets thermiques qui se manifestent pendant le mélange de deux dissolutions salines a prouvé l'exactitude des faits avancés par M. Malaguti. On peut dire en effet que le *sel dont la formation dégage le plus de chaleur est celui qui prend naissance dans les dissolutions, toutes les fois que les sels, aux dépens desquels il peut se former, sont à l'état de décomposition partielle dans la liqueur.*

M. Berthelot a démontré aussi que les doubles décompositions des sels métalliques s'expliquent de la même manière. Ainsi, le thermomètre indique que le sulfate ferrique, dissous dans l'eau avec de l'acétate de soude, se change à peu près complétement en sulfate de soude ; de même l'azotate ferrique en solution avec de l'acétate de soude se change presque tout entier en azotate de soude. Cette réaction est une conséquence de l'état de décomposition partielle des sels ferriques dissous. Il en est de même pour plusieurs autres sels.

Maintenant que nous avons étudié les réactions qui s'opèrent au sein des dissolutions salines, réactions qui ne donnent lieu ni à un dégagement de gaz, ni à une précipitation, il est facile de nous expliquer pourquoi une dissolution saturée d'un sel qui a dissous un autre sel peut recevoir une nouvelle quantité du premier. Ainsi, par exemple, lorsqu'on ajoute du sel marin à une solution saturée d'azotate de potasse, ces sels se transforment en partie, par double décomposition, en azotate de soude et en chlorure de potassium, de telle sorte que la li-

(1) *Annales de chimie et de physique*, tome XXIX, pages 446 et suivantes.

queur renferme quatre sels solubles au lieu de deux; elle n'est donc plus saturée de nitre et pourra, par conséquent, en *recevoir* une nouvelle quantité.

CHAPITRE V.

RETOUR DES SELS DE L'ÉTAT LIQUIDE A L'ÉTAT SOLIDE, DU SEIN D'UNE DISSOLUTION.

Lorsqu'on évapore une dissolution jusqu'à ce qu'elle soit saturée à chaud et qu'on la laisse refroidir lentement, si le sel est plus soluble à chaud qu'à froid, il se déposera sous forme de cristaux; il en sera de même si on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Notre but n'étant pas d'étudier la cristallisation, nous ne ferons pas l'étude des divers systèmes, ni des propriétés des cristaux, mais nous tâcherons de nous former une juste idée des phénomènes qui se produisent pendant leur formation.

Puisque les corps qui se dissolvent absorbent de la chaleur latente, il faut que ces mêmes corps, en se déposant d'une solution saturée, rendent leur chaleur latente de liquidité. Lorsqu'on refroidit un corps fondu jusqu'à la température de sa solidification, on sait que, pendant tout le temps que cette solidification dure, sa température reste constante, parce qu'il émet alors sa chaleur latente de fusion.

Ce qui distingue un corps liquide du même corps à l'état solide, c'est donc sa chaleur latente. Mais ne peut-il arriver que le corps solide conserve une partie plus ou moins grande de la chaleur latente de liquéfaction du corps liquide? Nous devons dire que, bien que nous ne partagions pas la plupart des idées théoriques de M. l'ingénieur Jullien, nous adoptons et nous développons celles qu'il a émises sur la liquéfaction. Nous admettons donc avec lui que, en se solidifiant, un corps liquide peut émettre une partie plus ou moins grande de sa chaleur latente, suivant la vitesse avec laquelle s'accomplit le refroidissement. Souvent donc, un même corps solide peut en retenir des quantités plus ou moins grandes; il peut aussi, et c'est le cas général, en être entièrement dépourvu. A ces différentes quantités de chaleur *insensible*

qu'un même corps peut contenir, correspondent des états physiques différents ; ainsi il peut être cristallin ou amorphe ; de plus, sa couleur, sa chaleur spécifique, sa densité, etc., varient. On doit donc admettre que les corps peuvent affecter deux états solides différents :

1° Une structure *normale*, cristalline ou amorphe, correspondant à l'absence du calorique latent de liquéfaction ;

2° Une structure *anormale* correspondant à la présence du calorique latent de liquéfaction. Cette structure anormale peut être amorphe ou cristalline.

Nous allons citer les faits qui viennent à l'appui de ces deux propositions, et nous les appliquerons ensuite à l'étude des phénomènes qui se passent quand un sel se dépose de sa solution aqueuse, car la dissolution n'étant qu'une liquéfaction, tous les phénomènes physiques auxquels cette dernière donne naissance doivent se produire aussi dans la dissolution ; réciproquement alors, les mêmes phénomènes doivent se manifester pendant la solidification d'un corps, quelle que soit la manière dont elle se produise.

Prenons du soufre liquide à 280° et refroidissons-le brusquement en le versant dans l'eau froide ; il devient élastique et mou ; le passage du soufre de l'état liquide à l'état solide a été si rapide que ce métalloïde n'a pas eu le temps d'émettre toute sa chaleur latente. En effet, dans certaines conditions, le soufre mou émet son calorique latent ; ainsi, d'après M. Despretz, le soufre amorphe, quelque vieux qu'il soit, plongé dans de l'eau à 98°, la met en ébullition ; il devient en même temps cristallin ; cette variété de soufre, d'après M. Regnault, chauffée à 95° seulement, s'échauffe bientôt d'elle-même à 111°5 et entre en fusion. Conservée dans l'eau glacée, elle reste amorphe pendant huit jours ; exposée à l'air libre, elle reprend sa structure cristalline en quelques heures.

On le voit donc, la structure *normale* du soufre est l'état *cristallin ;* sa structure anormale est l'état *amorphe*.

Le sélénium se comporte de la même manière que le soufre. Ce corps, pris solide et vitreux, puis chauffé lentement jusqu'à 97°, s'échauffe de lui-même et très-rapidement jusqu'à 200 ou 300° et entre en fusion. Si ensuite le refroidissement est suffisamment lent, ce corps prend une structure cristalline en se solidifiant et ne possède plus la propriété dont il jouissait à l'état vitreux ; mais si, fondu, il a été re-

froidi brusquement, il reprend sa structure vitreuse, c'est-à-dire *amorphe.*

Exposé à l'air et à l'action de la chaleur solaire, le sélénium *amorphe* prend la structure cristalline comme le soufre.

L'acide arsénieux sublimé est transparent et amorphe ; abandonné à lui-même, il devient opaque par suite de la formation d'une grande quantité de petits cristaux. Cet acide arsénieux cristallisé diffère du premier par de la chaleur latente; ce qui le prouve, c'est que, si l'on dissout l'acide opaque dans de l'acide chlorhydrique bouillant et qu'on abandonne la dissolution au refroidissement, dans un lieu obscur, il se dépose de l'acide arsénieux cristallisé ; la formation de chaque cristal est accompagnée d'une émission de lumière qui prouve un dégagement calorifique intense. On peut encore prouver que l'acide arsénieux cristallisé contient moins de chaleur *insensible* que le même acide opaque en le faisant bouillir avec de l'eau; il s'en dissoudra une quantité beaucoup plus grande que ne le comporte sa solubilité propre et qui correspond à la solubilité de l'acide vitreux. C'est donc en absorbant de la chaleur *insensible* que l'acide opaque se transforme en acide vitreux. De plus, en ralentissant la sublimation de l'acide arsénieux, c'est-à-dire en lui laissant le temps de perdre tout son calorique latent de liquéfaction, on n'obtient plus d'acide vitreux, mais bien de l'acide opaque. Donc, encore ici, la structure normale de l'acide arsénieux est l'état cristallin, sa structure anormale, l'état amorphe.

La fonte blanche, on le sait, s'obtient en fondant la fonte grise et en la refroidissant brusquement en la jetant dans l'eau froide. Elle se produit toujours partiellement quand la fonte grise est refroidie trop brusquement. Le fer de la fonte blanche a donc sa structure anormale ; quand on met environ 300 kilos de cette fonte dans un four à puddler, on remarque que, au moment où elle commence à se ramollir, la température du four s'élève d'une manière très-apparente. Cette fonte, retirée du four avant sa fusion et cassée froide, a changé de structure et est devenue de la fonte grise qui ne jouit plus de la propriété d'échauffer le four.

Le sucre peut aussi affecter les deux structures, normale et anormale ; le sucre d'orge, en effet, c'est-à-dire le sucre fondu au feu et refroidi brusquement sur des tables de marbre, prend une structure vitreuse, comme le sélénium amorphe.

Ces exemples seraient faciles à multiplier, mais ils nous suffiront pour expliquer les différences de structure que peuvent affecter les sels qui se déposent de leurs dissolutions.

Puisque les corps qui se dissolvent absorbent de la chaleur, il est évident qu'en revenant à l'état solide ils doivent émettre leur chaleur latente. Mais il n'existe pas ici un point de solidification ; le dépôt du corps solide se faisant à toutes les températures, un thermomètre, plongé dans une dissolution saline saturée à chaud et abandonnée au refroidissement, n'accuse aucune intermittence dans son abaissement graduel. Donc c'est peu à peu que le corps, en se solidifiant, rend la chaleur qu'il avait absorbée en se liquéfiant. Mais, il y a aussi, dans ce cas, une vitesse de refroidissement limite, au-dessous de laquelle il n'émet pas son calorique latent de liquéfaction ; on voit ainsi que, en se déposant d'une dissolution, un corps peut affecter les deux structures définies plus haut. Voilà pourquoi, lorsque ce dépôt se fait lentement, le corps cristallise ; dans ce cas, en effet, il a émis toute sa chaleur latente ; tandis que si le refroidissement est trop rapide, le corps, conservant une partie de sa chaleur latente, cristallise mal, et même se dépose sous forme de poudre.

Pour obtenir des cristaux bien nets, il ne suffit pas que le refroidissement de la dissolution soit lent, il faut encore que cette dissolution soit le plus possible à l'abri des vibrations, afin que les molécules du corps dissous puissent se grouper symétriquement en cédant à l'attraction moléculaire.

Néanmoins ce repos ne doit pas être absolu, car on sait qu'une solution saturée peut rester plusieurs jours sans laisser déposer de cristaux, et qu'elle se prend en masse aussitôt qu'on l'agite légèrement. Les vibrations, dans une certaine mesure, favorisent donc la cristallisation ; elles semblent déterminer le *départ* de la chaleur latente des corps. C'est sous leur influence que le fer fibreux acquiert une structure cristalline, structure qui s'observe souvent dans le fer qui entre dans la construction des ponts suspendus, ou dans les essieux de voitures et de locomotives, et qui en détermine souvent la rupture.

Nous avons déjà vu comment on explique la *surfusion ;* quant à nous, nous pensons que l'influence des vibrations sur les liquides convenablement refroidis consiste à déterminer le départ du calorique latent de fusion de ces dissolutions.

Un *précipité* est un corps qui s'est solidifié si rapidement qu'il n'a pu émettre toute sa chaleur latente. Ce qui semble montrer qu'il en est ainsi, c'est que, d'après M. Berthelot, les précipités amorphes et ténus dans les premiers moments deviennent ensuite plus cohérents ; les particules finissent d'ordinaire par se disposer en cristaux. Ces changements successifs peuvent être observés sous le microscope, et ils sont traduits par le thermomètre, toutes les fois qu'ils ne sont pas trop lents.

M. Fremy (1) a pensé que, s'il parvenait à opérer lentement les précipitations qui ne donnent lieu qu'à des corps amorphes, il obtiendrait des corps cristallisés. Il a donc séparé les corps qui devaient réagir par des couches ou cloisons de corps poreux, de bois, de porcelaine dégourdie, de feuilles de papier non collé, etc. Les cloisons poreuses laissent suinter avec une grande lenteur les liquides qu'elles séparent ; la combinaison se fait, et il se produit de belles cristallisations. Les corps sur lesquels M. Fremy a expérimenté sont : le sulfate de baryte, le sulfate de strontiane, le carbonate de baryte, le carbonate de plomb, le sulfate de plomb, l'oxalate de chaux, le borate de baryte, le chromate de baryte, la magnésie et plusieurs sulfures.

Du reste, avant ces expériences, M. Becquerel avait obtenu des corps cristallisés, comparables aux minéraux, en faisant réagir les corps lentement les uns sur les autres et dans les circonstances les plus variées. Dans son mémoire, M. Fremy rappelle aussi les observations de M. Macé, qui obtenait des corps insolubles parfaitement cristallisés, en faisant arriver lentement, au moyen d'un fil, des dissolutions salines dans des réactifs destinés à les précipiter.

Les expériences de M. Fremy montrent la justesse de l'opinion de M. Chevreul qui, pour expliquer la présence de l'oxalate de chaux cristallisé dans les végétaux, admettait qu'un oxalate soluble, traversant lentement les parois d'une cellule végétale ou d'un vaisseau, peut réagir sur un sel calcaire qui se trouve dans une cavité, et donner naissance à de l'oxalate de chaux cristallisé.

De toutes les expériences précédentes, il semble donc bien résulter pour nous que les corps n'acquièrent une structure cristalline, au sein d'un liquide, qu'autant que la lenteur avec laquelle ils se déposent ou se forment est suffisante pour qu'ils aient le temps de perdre leur

(1) Comptes-rendus de l'Académie des sciences, tome LXIII, page 714 — 1866.

chaleur latente. Il serait intéressant de voir si, dans les expériences de M. Fremy, la forme cristalline des corps n'est pas altérée.

Quelques auteurs, à l'exemple de Lavoisier (1), établissent une différence entre la *solution* et la *dissolution*. D'après eux, il y a solution quand, par la soustraction du liquide, on retrouve le corps dissous tel qu'il a été introduit dans ce liquide, exemple : dissolution du sel marin, de l'azotate de potasse dans l'eau. Il y a dissolution quand le corps solide se trouve dans la liqueur à un état différent de celui sous lequel il a été soumis à l'action du dissolvant, exemple : dissolution du cuivre dans l'acide nitrique, du fer dans l'acide sulfurique. Si on adopte cette manière de voir, on est forcé d'établir une distinction entre des opérations presque semblables, comme entre la dissolution dans l'eau du chlorure de calcium anhydre et du chlorure de calcium hydraté. Voilà pourquoi nous avons employé indifféremment les mots solution et dissolution.

CHAPITRE VI.

DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ DES SELS.

On détermine la solubilité des sels, à une température donnée, en saturant, à cette température, une même quantité d'eau des différents sels, et en recherchant les quantités de ces sels qui se trouvent en dissolution.

Gay-Lussac a donné deux procédés qui permettent d'obtenir une dissolution parfaitement saturée :

1° En faisant chauffer l'eau avec un excès de sel, et la laissant refroidir jusqu'à la température pour laquelle on cherche la solubilité ;

2° En mettant dans l'eau froide un grand excès de sel, et en élevant graduellement la température.

Dans ces deux procédés, il faut maintenir constante la température

(1) *Traité élémentaire de chimie*, de Lavoisier, tome II, page 423.

finale, pendant deux heures au moins. Gay-Lussac s'est assuré que ces deux méthodes donnent les mêmes résultats.

On détermine ensuite les quantités de sels dissous aux différentes températures à l'aide d'un ballon de 150 à 200 cent. cubes, dont le col a une longueur de 15 à 20 centimètres. Ce ballon est pesé vide, rempli au quart de la dissolution saline, puis pesé de nouveau.

Pour évaporer l'eau, on prend le ballon par le col avec des pinces, et on le tient au-dessus d'un fourneau allumé, en le maintenant sous un angle d'environ 45°, pour éviter que le sel soit projeté au dehors; on agite continuellement pour favoriser l'ébullition et prévenir les soubresauts. Lorsque la masse saline est desséchée et qu'il ne s'en dégage plus de vapeur d'eau, à une température voisine de la chaleur rouge, on souffle dans le matras avec un tube de verre adapté à un soufflet, pour en chasser la vapeur aqueuse; on laisse refroidir le matras et on le pèse.

On connaît ainsi les quantités de sel et d'eau qui forment la dissolution, dont on représente la composition en supposant la seconde de ces deux quantités égale à 100.

Quelques sels se décomposent pendant la dessiccation, tels sont les chlorures de magnésium et d'aluminium, l'azotate de chaux, la plupart des sels ammoniacaux, etc. On obtient alors la quantité de sel anhydre qui se trouve dans un poids connu de sa dissolution saturée, en déterminant, par l'analyse, la quantité de base ou d'acide contenue dans la liqueur.

C'est ainsi que la solubilité des chlorures de magnésium et d'aluminium peut être mesurée en décomposant leur dissolution par l'azotate d'argent en excès et pesant le chlorure d'argent produit.

MM. Michel et Krafft avaient proposé de déterminer la solubilité des sels en se basant sur la densité des dissolutions salines; cette méthode est mauvaise, car la densité d'une solution saline n'est pas proportionnelle à la quantité de sel qu'elle contient.

Terminons ce rapide exposé des procédés propres à déterminer la solubilité des sels, en faisant remarquer que l'on pourrait encore y arriver en déterminant l'indice de réfraction des dissolutions.

En effet, la formule connue :

$$\frac{N^2-1}{D} = \left\{\frac{n^2-1}{d}\,p_1 + (n'^2-1)\,100\right\}\frac{1}{100+p_1}$$

permet de calculer le poids p_1 du sel dissous dans 100 parties d'eau, pourvu que l'on connaisse l'indice de réfraction N de la dissolution, n celui du sel solide, et n' celui de l'eau, ainsi que les densités D et d de la dissolution et du sel solide.

Beaucoup de chimistes se sont occupés de la solubilité des différents sels; M. Poggiale (1), entre autres, a publié en 1843 un Mémoire important sur ce sujet. Les nombres trouvés par les différents expérimentateurs ne concordent pas la plupart du temps. Nous avons entrepris, depuis quelques mois, de nouvelles expériences et, malgré le soin que nous y avons apporté, malgré les nombreuses expériences que nous avons faites, nous n'avons pu, nous aussi, tomber d'accord avec nos devanciers. La méthode que nous avons employée est la méthode chimique, plus rapide et plus exacte que la méthode par évaporation. Nous allons maintenant vérifier les nombres que nous avons obtenus en déterminant l'indice de réfraction des solutions salines saturées. Nous espérions pouvoir donner ici un aperçu de ce travail; mais, malgré tous nos efforts, nous n'avons pas encore obtenu des résultats assez positifs pour pouvoir les exposer ici. Néanmoins, nous pensons que nous n'aurons pas travaillé inutilement cette question pendant près d'une année et que, dans quelques mois, nous pourrons donner des résultats positifs.

CHAPITRE VII.

APERÇU DE L'OPINION DES DIVERS AUTEURS SUR LA NATURE DE L'AFFINITÉ DE DISSOLUTION.

Nous ne pouvons terminer notre étude de la dissolution sans parler des hypothèses qui ont été émises sur la nature de la force qui préside à ce phénomène. Comme nous allons le voir, cette force est encore inconnue; nous serons donc très-sobre de détails, et nous ne ferons

(1) *Recueil de mémoires de médecine, de chirurgie et de pharmacie militaires*, tome LIV, page 362.

qu'exposer brièvement les idées des principaux auteurs qui se sont occupés de cette question.

Pour Berthollet, la cohésion, l'affinité dissolvante et l'affinité chimique ne diffèrent de l'attraction astronomique que par la distance infiniment moindre qui sépare les molécules des corps qui réagissent les uns sur les autres. La cohésion a lieu entre des molécules identiques qu'elle ne modifie en rien; l'affinité dissolvante entre des molécules analogues et le résultat est un corps liquide dans lequel les propriétés des composants ne sont pas changées; l'affinité chimique s'exerce entre des molécules différentes, et le résultat est un corps dont les propriétés sont distinctes de celles des composants.

Berthollet, on le sait, admettait que, entre un maximum et un minimum de combinaison, il peut y avoir un nombre infini de degrés; aussi, pour lui, la dissolution et la combinaison ne différaient que par l'antagonisme plus ou moins grand des corps en présence. En se bornant à l'observation stricte des faits, et en admettant, comme Berthollet, que la cohésion, la force dissolvante et l'affinité sont des dérivées de l'attraction universelle, voici comment M. Dumas (1) résume les différences qui séparent les effets de ces trois forces; nous citons textuellement :

« La cohésion s'exerce entre des molécules *similaires*; elle est faible « et sans limite apparente. La force dissolvante s'exerce de préférence « sur des particules *analogues*; elle est plus forte que la cohésion, et si « elle s'exerce d'une manière indéfinie, c'est seulement entre certaines « limites. L'affinité s'exerce surtout entre des particules *dissemblables*; « elle est très-énergique, présente des limites tranchées et donne des « produits toujours définis. »

M. Chevreul (2) doit être rangé parmi les savants qui ramènent à l'attraction universelle les trois forces dont les effets sont si bien définis par M. Dumas.

Liebig (3) définit ainsi la dissolution : « Toutes les fois qu'un corps « solide se combine avec un liquide, et que le produit de la combinai- « son est lui-même un liquide, l'on nomme cette opération une disso- « lution. » Liebig ne regarde pas l'affinité comme une dérivée de la

(1) Dumas. *Leçons sur la philosophie chimique professée au collége de France*, X^e leçon. 1836.

(2) Comptes-rendus, tome LIII, page 401.

(3) Liebig. *Introduction à l'étude de la chimie*, traduction Gerhardt, 1837, § 45.

cohésion; pour lui, ces forces sont distinctes. « Dans une dissolution, « dit-il, la force de cohésion du corps solide se trouve anéantie par l'af- « finité chimique du liquide. » Il regarde donc la force dissolvante comme la résultante de l'affinité et de la cohésion.

Berzélius (1) n'admet pas non plus l'identité de l'affinité dissolvante et de l'affinité chimique. Il regarde la première comme analogue à la capillarité ou attraction par les surfaces.

Telles sont les principales théories émises sur la force dissolvante ; en parler davantage serait nous entraîner à des considérations sur l'affinité chimique incompatibles avec les limites de notre thèse. La thermochimie, cette science nouvelle due, on peut le dire, à notre savant professeur, M. Berthelot, jettera, n'en doutons pas, un grand jour sur la cause de la dissolution ; rappelons seulement, en terminant, ces trois caractères de la dissolution :

Elle est due à la présence du calorique latent de liquéfaction du liquide;

Elle produit un refroidissement;

Elle a lieu entre des particules analogues ; c'est à elle que l'on peut appliquer cette phrase d'Hippocrate : Ὅμοιον ἔρχεται πρὸς τὸ ὅμοιον.

CHAPITRE VIII.

SURSATURATION.

Vers la fin du dix-huitième siècle, une particularité fort curieuse a été observée sur le sulfate de soude ; on a vu qu'une dissolution de ce sel, saturée à chaud, qui contient environ trois fois plus de sel qu'à la température ordinaire, dans certaines conditions, ne laisse rien déposer par le refroidissement. C'est à une pareille liqueur que l'on donne le nom de solution sursaturée.

On a vu aussi qu'une solution sursaturée se prend en masse sous des influences que l'on a bien longtemps considérées comme mystérieuses.

La question de la sursaturation a été l'objet de nombreuses expériences qui ont permis de voir les conditions nécessaires à la production de ce phénomène; mais elles ont été interprétées de diverses ma-

(1) *Chimie*, 1845, tome V, page 107.

nières, et ont donné naissance à trois théories principales. La dernière, due à Jullien, est encore peu connue; nous en donnerons ici un aperçu.

Comme nous voulons seulement résumer ici les faits relatifs à la sursaturation, nous serons sobre de détails, et nous nous occuperons exclusivement de la sursaturation du sulfate de soude; c'est, du reste, le premier phénomène de ce genre qui ait été observé.

Première expérience de Gay-Lussac. — Dans un long tube, il mit une dissolution de sulfate de soude sursaturée à + 32°, température à laquelle ce sel offre un maximum de solubilité. Il fit bouillir la dissolution, pour chasser l'air du tube, et le ferma à la lampe. La liqueur ne cristallisa pas par le refroidissement; l'agitation ne put non plus déterminer la formation des cristaux. Cassant ensuite la partie effilée du tube, Gay-Lussac vit la dissolution se prendre en masse.

Deuxième expérience de Gay-Lussac. — Gay-Lussac, voulant voir si ce n'était pas le vide qui empêchait la cristallisation, fit une dissolution sursaturée de sulfate de soude, et, à la surface de cette dissolution encore chaude, versa une couche d'huile; la présence de cette couche d'huile, interposée entre l'air et la dissolution, suffit pour la maintenir liquide indéfiniment. Ce n'est donc pas le vide qui empêche la cristallisation; la liqueur ne cristallise pas parce qu'elle est privée du contact direct de l'air.

En 1813, Schweiger fait la troisième expérience suivante : il prend une dissolution sursaturée et chaude de sulfate de soude, l'introduit dans une fiole qu'il ferme avec un petit morceau de papier non collé; la liqueur ne cristallise pas; il enlève le papier, la cristallisation s'opère. De plus, Schweiger remarque que l'on peut provoquer la cristallisation d'une dissolution sursaturée de sulfate de soude, non-seulement en la touchant avec un cristal de ce sel, mais encore en y introduisant un corps quelconque ayant longtemps séjourné à l'air.

En 1815, Zig confirma ces résultats, et montra que les corps qui peuvent déterminer la cristallisation perdent cette propriété lorsque, après les avoir chauffés ou plongés dans l'eau, on les introduit immédiatement dans la dissolution sursaturée.

Schweiger et Zig observèrent les premiers, dans les liqueurs sursaturées, le dépôt de cristaux transparents et très-durs, moins hydratés

que le sel ordinaire, et devenant blancs et opaques quand le reste de la liqueur cristallise.

Arrivons maintenant aux travaux plus récents de M. Loewel. Ce chimiste, après avoir vérifié les faits que nous venons d'exposer, reconnut que de l'air, chauffé en présence d'une solution de sulfate de soude, ne peut plus, après son refroidissement, déterminer la cristallisation. L'air perd aussi son action sur les dissolutions sursaturées par son passage dans de longs tubes pleins de coton ou dans une série de flacons très-propres à l'intérieur et reliés entre eux par des tubes de verre.

M. Loewel montra encore que l'eau ne peut déterminer la cristallisation des solutions concentrées de sulfate de soude ; qu'il en est de même de l'alcool chauffé à la température de 40° ; mais, qu'au bout de quelques jours, ce liquide s'empare d'une certaine quantité d'eau et détermine une abondante cristallisation de sel $NaO,SO^3 + 7HO$. L'alcool froid fait prendre en masse les dissolutions sursaturées.

Avant d'aller plus loin et pour l'intelligence de ce qui va suivre, faisons remarquer que le sulfate de soude est susceptible de se combiner avec des proportions d'eau qui varient en même temps que la température de la cristallisation et qu'il peut même former des cristaux anhydres. De plus, la solubilité de ce sel croît depuis 0° jusqu'à 32°7 pour diminuer ensuite jusqu'à 103°1, température de l'ébullition de ses solutions saturées. Les cristaux qui se déposent au-dessus de + 33° sont anhydres ; ceux qui se forment à la température ordinaire contiennent 10 équivalents d'eau. Vers 18°, les dissolutions sursaturées laissent déposer des cristaux d'un hydrate à 7 équivalents d'eau ; ces cristaux se redissolvent peu à peu lorsqu'on élève la température à 20° et que l'on agite la dissolution. C'est, nous l'avons déjà dit, à Schweiger et à Zig que l'on doit la première observation de ces dépôts de sulfate de soude au sein des dissolutions sursaturées.

Ces cristaux, séparés de leur eau mère, restent transparents tant qu'ils ne sont pas en contact avec l'air ; mais, si on vient à les exposer à l'air libre ou si on les touche avec une baguette de verre, aussitôt leur température s'élève et, de diaphanes qu'ils étaient, ils deviennent opaques. Si on analyse le phénomène, on voit que le sulfate de soude à 7 équivalents d'eau s'est scindé en sulfate de soude anhydre et en sulfate de soude ordinaire à 10 équivalents d'eau, comme les cristaux formés directement à l'air libre :

$$10\,(NaO,SO^3 + 7HO) = 7\,(NaO,SO^3 + 10HO) + 3\,(NaO,SO^3)$$

Les cristaux du sulfate de soude à 7 équivalents d'eau deviennent opaques à l'air par suite de la cristallisation de l'eau mère interposée. L'eau mère de ces cristaux est toujours à l'état de dissolution sursaturée, ainsi que l'on peut s'en assurer en la touchant avec une baguette de verre ou en l'exposant à l'air. Dans ces deux cas, elle se prend en une masse formée de cristaux $NaO,SO^3 + 10HO$. Cette eau mère retient des quantités de sulfate de soude qui sont sensiblement constantes pour la même température; le sel des dissolutions sursaturées paraît donc avoir une solubilité qui lui est propre et qui est bien plus grande que celle du sulfate dans son état ordinaire.

Terminons l'étude des faits relatifs à la sursaturation en disant qu'au moment de la cristallisation d'une liqueur sursaturée, il y a élévation sensible de la température; il peut même arriver que le sulfate de soude qui cristallise soit anhydre. Examinons maintenant les différentes hypothèses qu'on a faites sur la sursaturation et les théories qu'on a données de ce phénomène.

Gay-Lussac pensait que la sursaturation était un phénomène de même ordre que celui qui empêche la solidification de l'eau, refroidie lentement au-dessous de son point de congélation; qu'en un mot, elle était due à l'inertie des molécules. Il ne peut évidemment en être ainsi, puisque l'agitation violente des dissolutions sursaturées ne détermine pas leur cristallisation.

L'électricité ne paraît pas non plus jouer de rôle dans les phénomènes de sursaturation; quand on fait passer un courant électrique dans une dissolution sursaturée de sulfate de soude, on voit se dégager des bulles de gaz provenant de la décomposition de l'eau, et la cristallisation ne s'opère pas. De plus, la sursaturation ne peut pas être attribuée à la présence de l'électricité libre dans les dissolutions, car cet état se maintient quand on fait communiquer la dissolution avec le sol au moyen d'un fil de platine.

Pour M. Loewel (1), la cristallisation d'une liqueur concentrée est due à l'ébranlement que communique à ses molécules l'air, les corps durs incapables d'agir chimiquement sur elle, etc. Mais il peut arriver que ces mêmes corps et l'air éprouvent, dans leur arrangement moléculaire,

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XXIX, page 110.

des modifications qui les rendent inactifs. En un mot, ils pourraient être dynamiques ou adynamiques, et leur action sur les solutions sursaturées serait de même ordre que celles nommées *actions catalytiques* par Berzélius. Le passage de l'air à travers le coton cardé, une série de flacons bien propres, une simple feuille de papier non collé suffisent pour le rendre adynamique. Il devient encore adynamique quand on le chauffe en présence d'une liqueur sursaturée. Les tiges métalliques, les baguettes en verre, etc., sont dynamiques à l'état ordinaire; elles deviennent adynamiques quand on les chauffe; nous avons vu qu'il en était de même pour l'alcool.

M. Goskynski a remarqué que des dissolutions sursaturées, mises en contact avec de l'air saturé d'humidité, ne cristallisaient pas, même en les agitant, tandis que ces mêmes dissolutions cristallisaient quand on les mettait en contact avec de l'air ordinaire; il a conclu que la sursaturation dépend de l'état hygrométrique de l'air. Selon lui, l'air atmosphérique agit sur une dissolution sursaturée en se saturant d'humidité; il en résulte que la couche supérieure de la dissolution se concentre et abandonne des petits cristaux qui forment des centres d'attraction à partir desquels la cristallisation continue à se faire de proche en proche, jusqu'au bas de la liqueur.

Avant M. Goskynski, M. Selmi avait déjà avancé la même opinion; mais M. Lœwel ne pouvait l'admettre, car il avait vu des dissolutions concentrées de sulfate de soude, placées bouillantes dans des fioles sous de grandes cloches de verre, rester pendant deux mois à l'état de sursaturation, aussi bien lorsque l'air de ces cloches était desséché par de la chaux vive que lorsqu'il était saturé d'humidité.

Néanmoins, à l'instigation de M. Chevreul, M. Lœwel reprit ses expériences et reconnut l'exactitude de ses précédentes expériences.

En 1865, M. Violette constata que la sursaturation d'une solution de sulfate de soude cesse à —8°. Au-dessus de cette température, dans le vide, il n'y a qu'un cristal de sulfate de soude qui puisse la faire cesser. Partant de ce fait, MM. Gernez et Violette conclurent presque en même temps que, si l'air agit comme un cristal de sulfate de soude, c'est qu'il contient ce sel en suspension; dès lors, une solution sursaturée de sulfate de soude serait un réactif plus sensible, pour reconnaître ce sel, que l'analyse spectrale elle-même. Il est maintenant facile de comprendre, dans cette théorie, pourquoi les corps qui ont séjourné à l'air

peuvent aussi déterminer la cristallisation des solutions sursaturées. La sursaturation se produit donc toutes les fois que le refroidissement d'une solution très-concentrée s'opère à l'abri de l'air ordinaire. De plus, appliquant les expériences de M. Pasteur sur la présence des germes de ferment dans l'air, M. Gernès montra que l'air n'a plus d'action sur les solutions sursaturées, si on le dépouille des particules solides qu'il contient, en le mettant en communication avec la solution par l'intermédiaire du col sinueux et capillaire du ballon de M. Pasteur. Si le ballon qui contient la solution est pourvu d'un col assez long et qu'on incline ce col de manière à lui donner une position horizontale, l'air y dépose ses particules solides et, par conséquent, ne provoque plus la sursaturation des solutions sursaturées. On arrive encore au même résultat en le lavant, avant son arrivée, dans de l'eau distillée ; c'est ainsi qu'une dissolution sursaturée de sulfate de soude est restée intacte après le passage de plus de quinze cents litres d'air lavé à l'eau distillée.

On peut se demander maintenant pourquoi les cristaux qui se déposent souvent dans les dissolutions sursaturées ne déterminent pas la cristallisation du reste du sel. Le sel qui demeure dissous a pour formule $NaO,SO^3 + 10HO$; pour le faire cristalliser, il faut le contact d'un cristal de sel de même formule ; si donc le sulfate de soude déposé n'a pas d'action sur lui, c'est que sa formule est $NaO,SO^3 + 7HO$. M. Gernès admet que l'air doit contenir partout du sulfate de soude ordinaire, puisque tous les dépôts de poussières d'air recueillis dans les localités les plus diverses ont fait cristalliser ce sel. Il a montré que ces dépôts n'ont aucune influence sur les solutions sursaturées d'acétate, de borate, d'hypophosphate ou de carbonate de soude, d'où l'on peut conclure que ces sels n'existent pas dans l'air.

Jusqu'ici, M. Gernès n'a raisonné que sur une hypothèse, il a voulu en donner la preuve. Il a distillé deux fois, dans un alambic de platine, de l'eau qu'il a ensuite fait traverser lentement par plusieurs mètres cubes d'air, puisé par aspiration, au milieu du parc de M. Thénard, à Talmay. Quelques gouttes de cette eau, soumises à l'évaporation sur une lame de verre, ont laissé voir au microscope des cristaux dont le mode de groupement est tout à fait semblable à celui des cristaux de sulfate de soude, qui s'effleurissent à l'air pour reprendre de l'eau et s'effleurir encore.

M. Lecoq de Boisbaudran montra ensuite que le phénomène de la

sursaturation n'est pas propre seulement aux sels hydratés. C'est ainsi que le nitre qui donne des cristaux anhydres peut former des solutions sursaturées. A une certaine température, elle laissait déposer des cristaux qui sont des rhomboèdres; ces cristaux peuvent être comparés au sulfate de soude à 7 équivalents d'eau, car ils ne déterminent pas la cristallisation du reste de la liqueur. Un cristal de nitrate de potasse ordinaire, c'est-à-dire de forme prismatique, détermine cette cristallisation.

M. Gernès a aussi étudié l'influence de l'hémiédrie, dans les sels, au point de vue de la sursaturation ; il a prouvé que, non-seulement il faut qu'il y ait identité de formule entre le sel de la dissolution et celui que l'on met en contact avec elle, mais aussi que les faces des cristaux du sel solide et de celui que la solution est susceptible de donner soient semblablement disposées. En un mot, un sel ne peut déterminer la cristallisation d'une solution sursaturée du même sel, si ce sel porte à gauche, par exemple, les faces que le premier porte à droite. C'est ainsi qu'une solution sursaturée de tartrate double de soude et d'ammoniaque gauche ne cristallise pas au contact du même sel hémièdre à droite, et *vice versa*, la solution sursaturée du sel droit n'abandonne pas de cristaux quand on la touche avec le sel gauche. Bien plus, une solution de racémate double de soude et d'ammoniaque, touchée par une parcelle de sel droit, n'abandonne que des cristaux droits; une portion du même liquide, touchée avec un cristal de sel gauche, n'abandonne que des cristaux gauches.

La théorie de M. Gernès a été étendue aux corps isomorphes; ainsi l'alun de thalium peut déterminer la cristallisation de l'alun ordinaire. M. Lecoq de Boisbaudran conclut à l'isomorphisme des corps qui font cristalliser mutuellement leurs dissolutions sursaturées.

Si M. Loewel admet l'influence de l'air dans la sursaturation, il pense que l'attraction des parois des vases sur les liqueurs doit aussi se faire sentir. M. Jeannel partage ce dernier avis, et, selon ce savant, cette attraction, jointe à l'influence de l'état hygrométrique de l'air, suffit pour rendre compte du phénomène des solutions sursaturées que présentent les sels hydratés. Il admet que les sels cristallisés hydratés forment avec l'eau, au sein des liqueurs bouillantes, des hydrates qui peuvent résister au refroidissement de la liqueur, en raison de l'attraction des parois et de la sursaturation de l'atmosphère intérieure par la

vapeur d'eau émanée de la solution elle-même; mais que ces influences sont si faibles, qu'elles cèdent le plus souvent au contact d'une parcelle solide du corps dissous.

A cette manière de voir, on peut répondre par les expériences de M. Loewel, qui prouvent que l'état hygrométrique de l'air n'a pas d'influence sur les dissolutions sursaturées, et par celles de M. Lecoq de Boisbaudran, qui montrent que les sels anhydres peuvent, aussi bien que les sels hydratés, donner naissance à des solutions sursaturées.

M. Jullien (1) a donné de la sursaturation une explication assez ingénieuse, mais qui est inexacte. Pour lui, le sulfate de soude liquéfié et l'eau, se refroidissant dans un milieu mauvais conducteur du calorique, ne peuvent perdre leur calorique latent de liquéfaction, et la solution se maintient jusqu'à ce que l'air ou un corps quelconque permette le départ de cette chaleur. Ce qui prouve qu'il en est ainsi, dit-il, c'est que si une baguette froide provoque la cristallisation, elle ne la provoque pas lorsqu'elle est chauffée à 40°. Cette théorie est évidemment fausse; elle ne tient pas compte de toutes les belles expériences de M. Loewel. S'il en était ainsi que le pense M. Jullien, pourquoi la baguette chauffée à 40° resterait-elle inactive pendant un certain temps après son refroidissement? Du reste, voici une expérience qui, selon nous, est concluante : nous avons préparé une solution de sulfate de soude, saturée à + 33°; nous l'avons introduite dans un ballon, et, pendant l'ébullition de la liqueur, nous avons fermé ce ballon avec un bouchon traversé par un long fil de platine; une extrémité de ce fil de platine plongeait dans la dissolution; l'autre venait s'enrouler sur une barre de fer. Si les idées de M. Jullien étaient justes, la sursaturation ne devrait pas être possible, puisque le départ de la chaleur latente du sel et de l'eau peut à chaque instant s'effectuer; or, dans cette expérience, tout s'est passé comme si le fil de platine n'y était pas. Cette expérience montre bien clairement que la théorie de M. Jullien ne saurait être admise.

(1) *Introduction à l'étude de la chimie industrielle*, Paris, 1866, librairie Noblet et Baudry.

APPENDICE.

ÉTUDE DE L'ARSÉNIATE DE SOUDE.

A la dissolution des sels dans l'eau, se rattache étroitement la combinaison de ces sels avec le même liquide, c'est-à-dire leur hydratation. C'est pourquoi, en même temps que nous reprenons les expériences qui ont été faites sur la dissolution, nous vérifions les équivalents d'eau de cristallisation des sels le plus souvent employés en pharmacie. Pour la même raison que celle que nous avons donnée pour la dissolution, nous ne donnerons ici que le résultat de nos expériences sur l'arséniate de soude.

L'arséniate de soude, base de la liqueur de Pearson, est un médicament actif qui s'emploie à la dose de 2 à 6 milligrammes. Malheureusement, les auteurs s'accordent peu sur le nombre d'équivalents d'eau de cristallisation que ce sel contient, ainsi qu'il est facile de s'en assurer en jetant les yeux sur le tableau suivant.

Différentes formules attribuées à l'arséniate de soude.

Formules.	Eq.	Quant. d'As qui corresp. à ces form. o/o.	Quantités corresp. d'AsO^5.	Température de la cristallisation.	
$2NaO, HO, AsO^5, + 8HO$	= 258	29,06	44,57	t > 20°	Soubeiran.
$2NaO, HO, AsO^5, + 12HO$	= 294	25,51	39,11	t < 20°	*id.*
$2NaO, HO, AsO^5, + 14HO$	= 312	24,03	36,85	t ordinaire	Codex.
$2NaO, HO, AsO^5, + 16HO$	= 330	22,72	34,84	t = 20°	Gmélin.
$2NaO, HO, AsO^5, + 24HO$	= 402	18,65	28,60	t = 0°	Setterberg.
$2NaO, HO, AsO^5, + 26HO$	= 420	17,85	27,38		Soubeiran 1857.

Dans ces différentes formules, la quantité d'arsenic varie, par équivalent du sel, de 27,24 à 44,55. Il nous a paru intéressant de reprendre cette question, et d'étudier la composition de l'arséniate de soude à diverses températures. Nous allons d'abord exposer le procédé d'analyse que nous avons employé, nous donnerons ensuite nos résultats et nous apprécierons les divers modes de préparation de ce sel.

Nous nous sommes borné à doser l'arsenic dans l'arséniate bisodique,

car, connaissant la quantité d'oxyde de sodium qui est combiné à l'acide arsénique, il nous était facile d'en déduire le nombre d'équivalents d'eau que ce sel renferme.

Nous avons dosé l'arsenic à l'état d'acide arsénieux ; pour cela, nous avons réduit l'acide arsénique par une dissolution d'acide sulfureux ; l'excès de cet acide était chassé par la chaleur, en évitant l'ébullition, pour empêcher toute déperdition de sel. L'acide arsénieux produit était dosé au moyen d'une liqueur titrée de permanganate de potasse, que l'on ajoutait jusqu'à coloration persistante de la liqueur. Nous allons donner, comme exemple de la marche générale que nous avons suivie, l'analyse de l'arséniate de soude, préparé par nous, suivant la méthode du Codex. La cristallisation du sel s'est faite vers 13°5. La solution titrée de permanganate de potasse était telle que 1 cent. cube de cette liqueur équivalait à 0g,0034 d'AsO^3 ou à 0,00394 d'AsO^5.

On prend 0g,866 de l'arséniate préparé par nous ; on les dissout dans 500 cent. cubes d'eau distillée ; on prend 20 cent. cubes de cette dissolution, à laquelle on ajoute un excès d'une dissolution saturée d'acide sulfureux. La liqueur est chauffée au bain-marie dans un ballon de verre, dont le col est maintenu sous un angle de 45°. Lorsque l'excès d'acide sulfureux est chassé, ce que l'on reconnaît à l'odeur, ou mieux au moyen d'un papier bleu de tournesol, on verse la liqueur arsenicale dans un verre, et on y ajoute la liqueur titrée de permanganate de potasse, au moyen de la burette de Gay-Lussac.

On trouve que ces 20 cent. cubes de liqueur arsenicale réduisent 2c,5 de liqueur titrée de permanganate de potasse ; ils contiennent donc, en AsO^5 :

$$0{,}00394 \times 2^c{,}5$$

et les 500 cent. de cette même liqueur, c'est-à-dire 0g,866 d'arséniate, valent en AsO^5 :

$$\frac{0{,}00394 \times 2{,}5 \times 500}{20} = 0^g{,}2462.$$

Ainsi, 0g,866 d'arséniate contiennent 0g,2462 d'AsO^5. La quantité de cet acide, contenue dans 100 parties de sel, est donnée par la proportion :

$$\frac{x}{100} = \frac{0{,}2462}{0{,}866}, \text{ d'où } x = \frac{24{,}62}{0{,}866} = 28{,}4.$$

En se reportant au tableau que nous avons donné au commencement de ce chapitre, on voit, ainsi qu'il ressort de notre analyse, que la composition de l'arséniate de soude, préparé comme l'indique le Codex et cristallisé à la température ordinaire, est représentée par la formule :

$$2NaO,HO,AsO^5+24HO,$$

formule qui correspond à celle du phosphate bisodique.

L'arséniate de soude du commerce, soumis à l'analyse, nous a donné les mêmes résultats. Pour chaque sel, nous avons fait au moins trois analyses et nous avons pris la moyenne arithmétique des résultats ; ces résultats, du reste, étaient très-sensiblement concordants.

Nous avons ensuite étudié la composition de l'arséniate de soude au-dessus de + 20°. Voici comment nous opérions : nous faisions à + 30° une solution de sel concentrée, mais non saturée ; nous placions notre solution dans une étuve maintenue à cette température et mise en communication avec une trompe. La liqueur se concentrait ainsi rapidement, car la vapeur d'eau était enlevée à mesure qu'elle se formait et le sel se déposait à la température de l'étuve. Nous avons observé que, le plus souvent, les cristaux d'arséniate n'étaient pas homogènes ; plusieurs fois aussi la solution arsenicale s'est prise en une masse pâteuse, retenant une quantité d'eau considérable. C'est ce qui explique pourquoi nous avons souvent trouvé des quantités d'eau plus considérables que dans le sel déposé à une température plus basse ; du reste, dans le grand nombre d'analyses que nous avons faites, la plupart des résultats ne concordaient pas.

De ce qui précède, il résulte que, selon nous, on n'est jamais sûr de la composition de l'arséniate cristallisé au-dessus de + 20° ; souvent la solution de ce sel se prend en masse et on obtient un sel contenant des proportions d'eau variables. Ce que nous n'avons pu obtenir dans le laboratoire ne peut, à plus forte raison, être obtenu dans l'industrie. Le Codex a donc eu raison de ne pas parler de la température à laquelle doit se faire la cristallisation du sel ; il est certain que, pour lui, elle doit se faire à la température ordinaire.

L'arséniate de soude, cristallisé au-dessus de + 20°, ne présente pas de composition constante parce qu'il perd graduellement son eau à partir de cette température. A + 100° il ne contient plus que son eau de

constitution, ainsi que nous nous en sommes assuré ; sa formule est donc, à cette température :

$$2NaO, AO, AsO^5.$$

Après avoir obtenu ainsi la composition de l'arséniate de soude à la température ordinaire et à + 100°, nous avons voulu faire une vérification de nos expériences ; voici comment nous nous y sommes pris : Nous avons pesé un certain poids d'arséniate officinal et, supposant connues la composition de ce sel cristallisé et celle du sel desséché, nous avons calculé la perte de poids qu'il devait subir par une dessiccation à + 100°. La perte du poids éprouvée ayant été exactement celle que le calcul indiquait, nous pouvons donc admettre l'exactitude de nos analyses.

De cette étude de l'arséniate de soude, il résulte que le sel cristallisé au-dessus de + 20° étant efflorescent et celui préparé au-dessus de cette température n'ayant pas une composition constante, ce sel ne devrait pas être employé en médecine. Il serait préférable de s'en tenir, en fait de préparations arsenicales, à la liqueur de Fowler, qui permet au pharmacien de préparer un médicament bien titré, et au médecin de déterminer exactement la quantité d'arsenic qu'il veut employer. De cette façon, dit M. Méhu, on se convaincrait bientôt de l'indifférence de l'alcali, à cause de sa très-faible proportion, et l'on préviendrait bien des accidents. Si, néanmoins, on tient à conserver la formule de la liqueur de Pearson, il faut se rappeler que, d'après nous, 30 grammes de cette liqueur contiennent 0g009 d'arsenic métallique ou 0g014 d'AsO^5. Partant de là, on pourrait préparer cette liqueur en dissolvant, dans un certain volume d'eau, un poids convenable d'AsO^5 et en ajoutant du carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline. C'est seulement ainsi que l'on pourrait être certain de la composition de la liqueur de Pearson.

Vu, bon à imprimer :
Le Directeur de l'École,
A. CHATIN.

Permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.



TABLE DES MATIÈRES.



Paris. — Imprimé par Charles Noblet, 18, rue Soufflot.